LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXIX. VOL. XXIX. — 1899.

PARTE I.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXIX

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 6 marzo 1899)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 4 aprile 1899)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 6 maggio 1899)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 3 giugno 1899)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 3 luglio 1899)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 3 agosto 1899)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulla dimetilfenilcumalina;

nota di UGO BOSSI.

(Estratto dalla tesi di laurea).

(Giunta l'11 dicembre 1898).

La fenilcumalina venne scoperta da Ciamician e Silber (1) nell'estratto della vera corteccia di *coto*. La sua costituzione venne definitivamente stabilita da Severini (2) per mezzo della sua trasformazione nel corrispondente *α-fenilpiridone*.

Dalla fenilcumalina Ciamician e Silber ottennero un prodotto bimetilato che studiarono solo in parte. Per invito del Prof. Ciamician, al quale sono in dovere di esternare la mia gratitudine pel consiglio e l'aiuto prestatomi, ho ripreso lo studio di questo composto.

Era interessante vedere se e quanto i due residui alcoolici potevano alterare le proprietà del nucleo cumalinico, e se, data appunto la presenza dei due metili, fosse possibile giungere all'apertura del lattone ed ottenere l'acido chetonico corrispondente senza che questo si polimerizzasse come succede nei composti analoghi.

La fenilcumalina (3) per azione degli alcali si scinde in aceto-

(1) Gazz. chim. Ital., t. XXIV, parte I, pag. 531 e seg. — Berichte, 27, 841.
(2) Gazz. Chim. Ital., t. XXVI, parte II, pag. 830.
(3) Gazz. Chim. Ital., t. XXIV, parte I, pag. 587.

fenone e in acido formilacetico. E questa scissione si può rappresentare ammettendo la trasformazione del lattone in un ossiacido, poi in un acido chetonico che in questo caso è il γ-benzoilcrotonico, il quale assumendo una molecola d'acqua si scinde in acetofenone ed acido formilacetico. Però non si è mai riusciti ad ottenere il composto intermedio.

Ciamician e Silber [1] avevano bensì osservato che la soluzione alcalina nella quale era avvenuta la saponificazione della fenilcumalina, conteneva il sale di un acido; ma nei loro tentativi per avere libero l'acido stesso avevano ottenuta una sostanza amorfa che precipitava in fiocchi gialli, non adatti a studi ulteriori, e che era probabilmente un polimero.

Questo s'accorda col comportamento della fenilcumalina, che scaldata con acido cloridrico si trasforma in un polimero della formola doppia [2].

La dimetilfenilcumalina in relazione coi composti sopra citati avrebbe dovuto dare come uno dei prodotti di decomposizione l'etilfenilchetone. Ciamician e Silber [3] l'ottennero difatto scaldandola con soluzione di potassa, e riscontrarono ancora la formazione di un prodotto acido.

Avendo Severini [4] osservato che la dimetilfenilcumalina scaldata con acido cloridrico fumante non si polimerizza, anche l'acido che si ottiene dalla saponificazione di essa doveva ottenersi nella sua formola semplice.

Così è realmente. Facendo agire sulla dimetilfenilcumalina la potassa alcoolica nella quantità calcolata ed a freddo ho potuto ottenere esclusivamente l'acido dimetilbenzoilcrotonico.

Non tenendo conto della posizione di uno dei metili (la posizione dell'altro è chiaramente indicata dalla formazione dell'etilfenilchetone) ma supponendolo, per analogia col mesitenlattone [5] (dimetilcumalina) nella posiziono *para* rispetto all'ossigeno, la reazione si può rappresentare così, analogamente a quella della fenilcumalina dell'acido cumalinico [6]

(1) Loco citato.

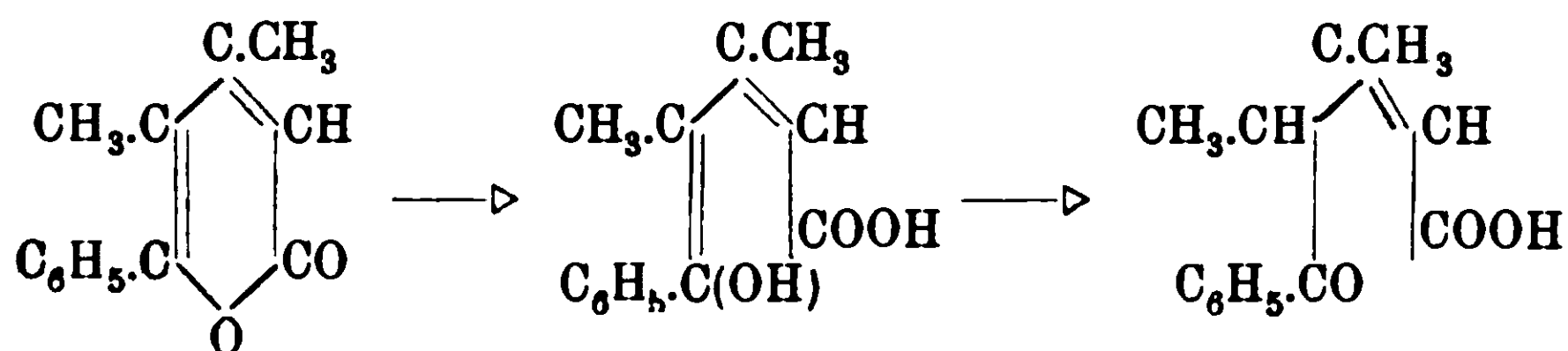
(2) Ciamician e Silber. Gazz. Chim. Ital., XXIV, II, 538 — Severini. Ibidem, XXVI, II, 389.

(3) Ibidem.

(4) Ibidem.

(5) Hantsch. Liebig's Annaien, 222-16.

(6) Pechmann. Liebig's Annalen, 264-261.

$$
\begin{array}{c}
C.CH_3 \\
CH_3.C \diagup \diagdown CH \\
\| \qquad | \\
C_6H_5.C \diagdown \diagup CO \\
O
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
C.CH_3 \\
CH_3.C \diagup \diagdown CH \\
\| \qquad | \\
\qquad | COOH \\
C_6H_5.C(OH)
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
C.CH_3 \\
CH_3.CH \diagup \diagdown CH \\
| \qquad | \\
\qquad | COOH \\
C_6H_5.CO
\end{array}
$$

I due metili rendono maggiore la stabilità del nucleo cumalinico e impediscono la formazione di un polimero.

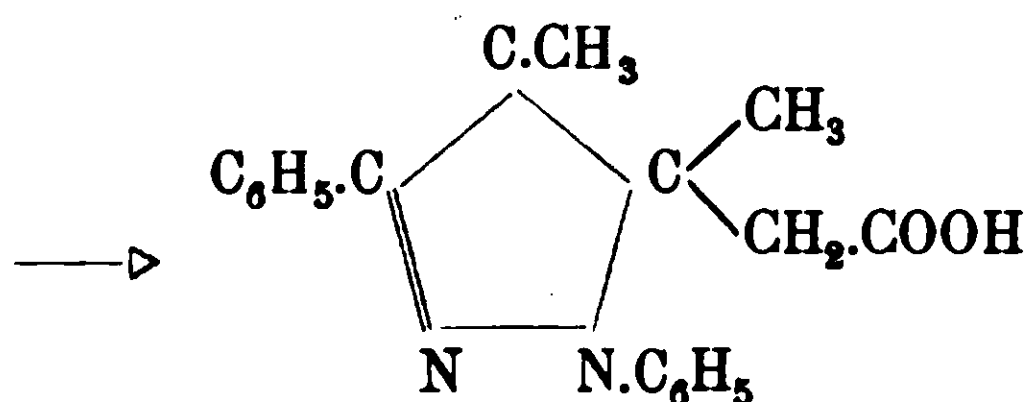
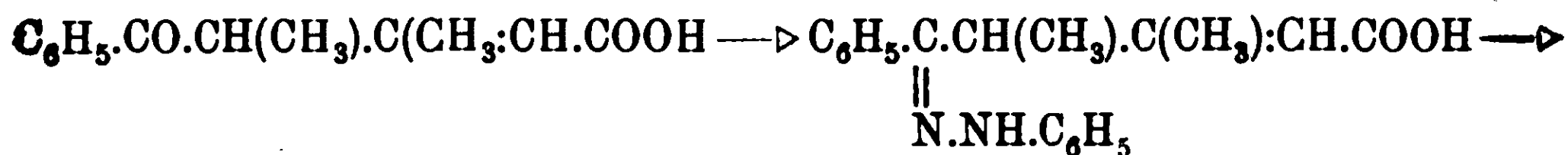
In questa operazione oltre la parte solida di acido, se ne ottiene sempre in maggiore o minor quantità, una liquida oleosa, di odore caratteristico che ha la stessa composizione della prima. Essa potrebbe essere forse un isomero geometrico e costituire una forma maleinoide, mentre l'altra solida priva di odore, sarebbe la forma fumaroide dello stesso acido. Ma le ultime parti della porzione solida si separano così difficilmente da quella liquida che è impossibile dare un'affermazione sicura.

Ad ogni modo abbandonando quest' olio, per una giornata, in presenza di acido cloridrico fumante, la parte solida in esso contenuta, aumenta moltissimo, e si separa con relativa facilità cristallizzandola dall'etere di petrolio.

Che l' acido ottenuto dalla saponificazione della dimetilfenilcumalina sia veramente un acido chetonico lo prova il fatto che esso reagisce con la fenilidrazina e con l'idrossilammina.

Per azione della fenilidrazina, non dà però il fenilidrazone, perchè non è stabile e passa subito alla forma isomera di un derivato pirrazolinico e precisamente nell' acido *1,3-difenil-4,5-dimetil-5-pirrazolinacetico.*

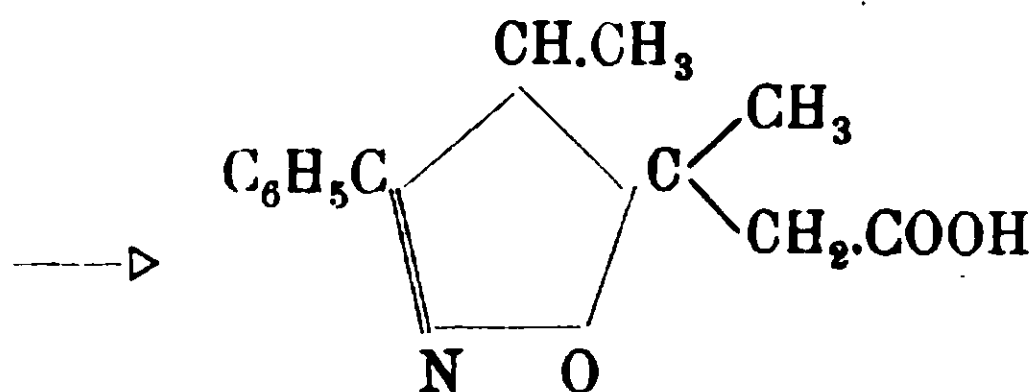
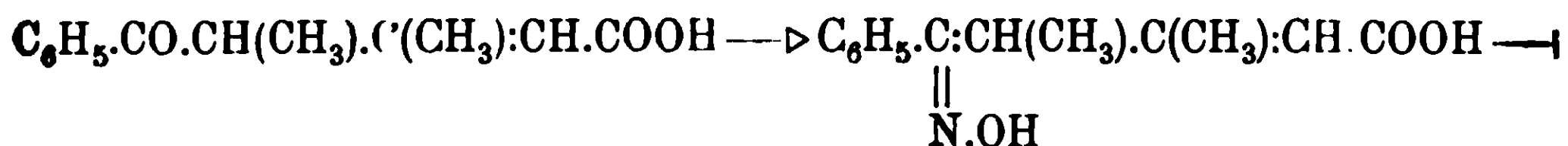
$$
C_6H_5.CO.CH(CH_3).C(CH_3:CH.COOH \longrightarrow
\begin{array}{l}
C_6H_5.C.CH(CH_3).C(CH_3):CH.COOH \\
\qquad \| \\
\qquad N.NH.C_6H_5
\end{array}
\longrightarrow
$$

$$
\longrightarrow
\begin{array}{c}
C.CH_3 \\
C_6H_5.C \diagup \quad \diagdown C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2.COOH \end{array} \\
\| \qquad \quad | \\
N \text{——} N.C_6H_5
\end{array}
$$

La reazione va in modo perfettamente simile a quella, secondo la quale si ottengono sinteticamente alcuni derivati pirrazolinici facendo agire la idrazina o i suoi derivati sulle aldeidi o sui chetoni non saturi.

Così il pirrazolino si ottiene condensando l' idrazina con acroleina [1], e il fenildimetilpirrazolino per azione della fenilidrazina sull'etilidenacetone [2].

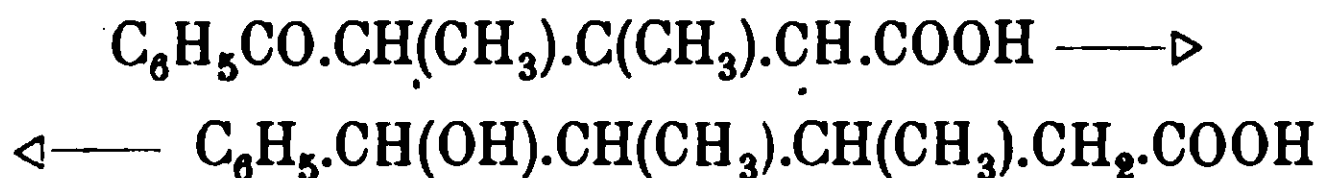
L'azione dell'idrossilammina è parallela all'antecedente: non si ottiene cioè un'ossima ma l'isomero derivato isossazolico cioè l'*acido 2-fenil-3.4-dimetil-4-isossazolacetico.*

$$C_6H_5.CO.CH(CH_3).C(CH_3):CH.COOH \longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}:CH(CH_3).C(CH_3):CH.COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \quad \text{(anello: } C_6H_5C \text{—} CH.CH_3 \text{—} C(CH_3)(CH_2.COOH) \text{—} O \text{—} N \text{=} C_6H_5C)$$

Infatti il composto non riduce per niente il nitrato d' argento, ed anzi la sua soluzione ammoniacale dà con questo un sale assai stabile che si pnò analizzare.

L' acido dimetilbenzoilcrotonico dovrebbe dare per riduzione un ossiacido

$$C_6H_5CO.CH(CH_3).C(CH_3).CH.COOH \longrightarrow$$

$$\longleftarrow C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).CH(CH_3).CH_2.COOH$$

ma questo non è stabile. Esso si può ottenere sotto forma dei suoi sali, ma appena si libera da essi, come è naturale, perde una molecola d'acqna e ricostituendosi il legame lattonico, dà una dimetilfenilcumalina idrogenata.

Severini [3] riuscì per azione dell' acetato ammonico e acido a-

[1] F. Wirsing (Jour. f. prak. 50, 581-588.

[2] L. Knorr. Berichte 20, 1105.

[3] Loco citato.

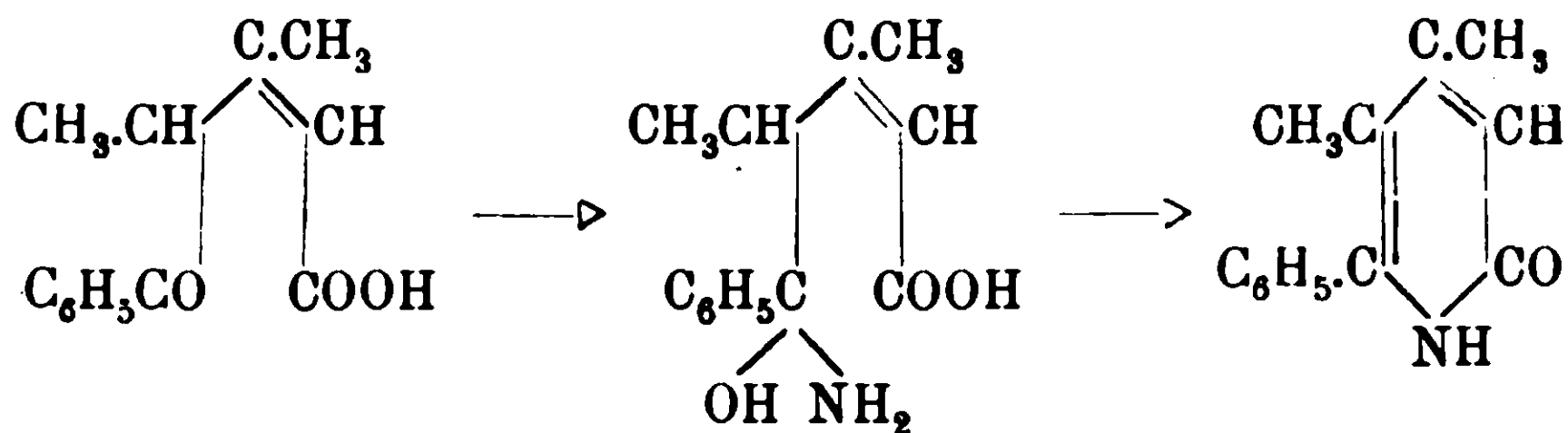
cetico glaciale, a trasformare la fenilcumalina in derivato della piridina. Suila dimetilfenilcumalioa invece l'ammoniaca anche sotto la suddetta forma non ha nessuna azione. Quando si diluisce la soluzione acetica si separa il composto primitivo inalterato nei bei fiocchi biauchi.

Nieme e Pechman [1] supponevano che l'ammoniaca agisse sui derivati della cumalina, aprendo prima l'anello lattonico formando il *δ-ossiacido* e poi l'acido chetonico e che solamente quest'ultimo addizionasse ammoniaca per dare poi il derivato piridico, in sèguito all'eliminazione dei due molecole di acqua.

In questo modo doveva spiegarsi la trasformazione nel caso della fenilcumalina. E si poteva ammettere che l'impossibilità della trasformazione derivasse dalla maggior resistenza del nucleo alla scissione nel caso della dimetilfenilcumalina.

Accettando l'ipotesi dei suddetti autori era da supporsi che quando questa resistenza fosse eliminata, cioè si partisse dal prodotto di scissione, cioè l'acido chetonico il passaggio ai derivati della piridina dovesse essere molto facilitato.

Facendo bollire per qualche minuto con acetato ammonico ed acido acetico glaciale, l'acido dimetilbenzoilcrotonico, si ottiene il corrispondente lutidone: ciò che conferma ed avvalora anche l'ipotesi di Nieme e Pechmann

```
        C.CH3                      C.CH3                       C.CH3
CH3.CH/   \\CH          CH3CH/   \\CH           CH3C/   \\CH
     |      |    ——>         |      |     ——>       ||     |
C6H5CO    COOH          C6H5C     COOH         C6H5.C\   /CO
                          /  \                        NH
                        OH   NH2
```

(1) Liebig's Annalen, 161-190.

Parte sperimentale

Azione della potassa alcoolica sulla dimetilfenilcumalina.

Acido dimetilbenzoilcrotonico.

La dimetilfenilcumalina fu da me preparata secondo le indicazioni di Ciamician e Silber ([1]). Invece però di cristallizzare il prodotto dall'etere di petrolio nel quale e poco solubile, ho preferito scioglierlo nella quantità necessaria di benzolo e poi aggiungere alla soluzione egual volume di etere di petrolio caldo. Col raffreddamento si separa quasi tutta la dimetilfenilcumalina in laminette allungate splendenti, senza colore, nè odore che fondono a 100-101°.

Si sciolgono gr. 0,3 di potassa in poco alcool e alla soluzione raffreddata si aggiungono gr. 1 di dimetilfenilcumalina. Dopo una giornata si diluisce il liquido con ugual volume di acqua, si filtra si distilla l'alcool a b. m. nel vuoto. Il liquido acquoso, di nuovo filtrato per liberarlo dalla poca dimetilfenilcumalina rimasta inalterata, si acidifica non completamente con acido solforico diluito avendo cura d'impedire il riscaldamento.

Precipita un olio denso, bianco che dopo qualche ora si solidifica completamente in piccoli aghi raggruppati. Separata questa prima porzione, si acidifica ancora il liquido dal quale, oltre alla stessa parte solida si separa allora anche un olio denso di odore particolare.

Bisogna aver cura di operare su piccole quantità di dimetilfenilcumalina e di impedire il riscaldamento del liquido altrimenti quasi tutto l' acido si separa allo stato oleoso. Così pure se per scomporre il sale alcalina si acidificasse in una sol volta, la parte oleosa rimarrebbe impigliata fra i cristalli della massa solida rendendone più difficile la purificazione.

La parte cristallina così ottenuta si asciuga nel vuoto e si cristallizza dall'etere di petrolio, nel quale non è molto solubile. Essa non è mai esente dalla parte oleosa che si separa per la prima al fondo del recipiente, appena la soluzione comincia a raffreddarsi. Bisogna allora decantare il liquido e farlo cristallizzare a parte.

([1]) Gazz. Chim. Ital., 24, I, 539.

Così dopo ripetute decantazioni e cristallizzazioni, si separa l'acido in piccoli aghi raggruppati a stella o a rosetta. Fonde a 101°; è insolubile in acqua, poco in etere di petrolio, un po' più in alcool acquoso, molto in benzolo, moltissimo in etere acetico. Si scioglie nei carbonati alcalini con effervescenza, e dalla soluzione precipita di nuovo per aggiunta di un acido.

L'analisi dà risultati corrispondenti alla formola citata, cioè all'acido chetonico isomero dell'ossiacido di cui la dimetilfenilcumalina è l'anidride.

Infatti:

Gr. 0,1861 di sostanza dettero gr. 0,4894 di CO_2 e gr. 0,1095 di H_2O.

Iu 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{14}O_3$
C	71,72	71,56
H	6,54	6,42

Il rendimento è abbastanza buono, perchè operando con tutte le cautele si ottiene l'acido in quantità eguale alla dimetilfenilcumalina adoperata.

Per purificare la parte oleosa si estrae con etere il liquido acido dal quale essa è stata precipitata, e il prodotto ottenuto liberato mediante cristallizzazione in etere di petrolio dalla parte solida, si scioglie in carbonato sodico. Si estrae con etere la soluzione alcalina, poi si precipita con acido solforico diluito e infine si estrae di nuovo il liquido acido. La soluzione eterea asciugata e distillata lascia un residuo oleoso denso, leggermente colorato in giallo e di odore aromatico speciale.

Riuscendo incomodo di analizzare direttamente quest'acido ne ho preparato il sale d'argento.

Per far ciò ho sciolto l'acido stesso in acqua di barite ho precipitato l'eccesso di bario con una corrente di anidride carbonica, bollendo poi per decomporre il bicarbonato, filtrando e portando a secco il sale formato. Dalla sua soluzione ho ottenuto con soluzione concentrata di nitrato d'argento un precipitato bianco, alterabile leggermente alla luce che ho lavato con acqua e che ho fatto asciugare nel vuoto:

Le analisi di questo tale danno risultati che corrispondono ad una composizione dell'acido uguale a quella della parte solida.

In due determinazioni d'argento ho ottenuto questi risultati:

Gr. 0,1788 di sostanza hanno dato gr. 0,0590 di Ag.
„ 0,1819 „ „ „ „ „ 0,0600 „ „

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{13}O_3Ag$
	I.	II.	
Ag.	33,00	33,05	33,23

In due combustioni ho avuto i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2984 di sostanza diedero gr. 0,5142 di CO_2 e gr. 0,1070 di H_2O.

II. Gr. 0,2694 di sostanza diedero gr. 0,4688 di CO_2 e gr. 0,0996 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{13}O_3Ag$
	I.	II.	
C	47,00	47,46	48,00
H	3,99	4,10	4,00

La parte oleosa, tenuto anche conto della sua difficile purificazione, ha la stessa composizione di quella solida; potrebbe quindi essere, come ho già detto un suo isomero geometrico.

Una certa quantità di quest'olio tenuta in contatto per un giorno con acido cloridrico concentrato si è solidificata in gran parte.

Azione della fenilidrazina sull'acido dimetilbenzoilcrotonico.

Acido 1,3-difenil-4,5-dimetil-5-pirrazolinacetico.

Si sciolgono gr. 1,6 di acido dimetilbenzoilcrotonico in poco acido acetico al 50 $^0/_0$ e vi si aggiungono gr. 1 di fenilidrazina pure sciolta in acido acetico: si fa bollire per un minuto o due,

poi si versa in una rilevante quantità di acqua fredda tenuta continuamente agitata.

Il prodotto si separa dapprima in goccie oleose si solidifica dopo poco tempo in una sostanza bianca giallognola, la quale dopo essere stata asciugata nel vuoto si lava con etere di petrolio caldo, poi si scioglie nell'acido acetico glaciale e si precipita con poche goccie di acqua bollente.

Ripetuta due volte la purificazione dall'acido acetico si scioglie finalmente nel benzolo dal quale cristallizza in squamette lucenti, leggermente colorate in giallo, che fondono a 169-170^0.

L'analisi di questo prodotto ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,1646 di sostanza diedero gr. 0,4485 di CO_2 e gr. 0,1008 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{20}N_2O_2$
C	74,33	74,03
H	6,80	7,49

Il composto è quasi insolubile in etere di petrolio, abbastanza solubile in benzolo, molto in etere acetico.

Nonostante i successivi trattamenti subiti per purificarlo si mantiene inalterato anche se lasciato all'aria per molto tempo. Non ha quindi più il carattere d'idrazone: dà invece con bicromato potassico e acido solforico la reazione caratteristica dei derivati pirrazolinici.

Con carbonato sodico dà un sale solubile nell'acqua bollente, il quale per raffreddamento si separa in bellissime lamine lucenti.

Il sale di potassio è invece molto solubile.

Dalla soluzione ammoniacale si ottiene un sale d'argento di color giallo poco stabile. Stabili invece sono i sali di bario stronzio e calcio che sono tutti solubili nell'eccesso di reattivo e che dall'acqua calda cristallizzano in laminette lucenti sempre meno colorate in giallo.

Anche la loro solubilità in acqua è progressiva dal bario allo stronzio al calcio.

AZIONE DELL'IDROSSILAMMINA SULL'ACIDO DIMETILBENZOILCROTONICO.

Acido 2-fenil-3,4-dimetil-4-isossazolacetico.

Si sciolgono gr. 1 di acido dimetilbenzoilcrotonico con gr. 1 di carbonato sodico sciolto in poca acqua e vi si aggiungono gr. 0,35 di cloridrato d'idrossilammina. Si lascia in riposo un giorno, indi si acidifica con la quantità calcolata di acido solforico (10 cc. di soluzione normale) e si estrae con etere.

La soluzione eterea distillata abbandona un' olio denso leggermente colorato in giallo paglierino, solubile nei carbonati alcalini, negli alcali e nell'ammoniaca.

La sua soluzione ammoniacale non riduce il nitrato d'argento: dà invece un sale assai stabile che venne analizzato.

I. Gr. 0,1614 di sostanza diedero gr. 0,504 di Ag.

II. Gr. 0,1816 di sostanza diedero ccm. 6,6 di N a 23^0,4 e 762 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{11}NO_3Ag$
	I.	II.	
Ag	31,23	—	31,71
N	—	4,14	4,12

Riduzione dell'acido dimetilbenzoilcrotonico di- e tetraidrodimetilfenilcumalina.

Gr. 1 di acido sciolti in poca soda si trattano con gr. 20 di amalgamo di sodio al 2,5 $^0/_0$.

Terminata la reazione si acidifica e si estrae il liquido con etere, il quale asporta un olio denso incoloro, solubile solo in piccola parte in carbonato sodico.

La maggior parte di quest'olio per azione del carbonato, invece, si solidifica e diviene cristallino.

Asciugata nel vuoto questa parte solida e cristallizzata più volte dall'etere di petrolio si presenta in piccole lamelle splendenti che fondono a 87^0. È insolubile nei carbonati alcalini e nell'ammoniaca:

si scioglie solamente bollendo con soluzione di potassa di soda o di barite. Ha quindi tutti i caratteri d'un composto lattonico.

Le analisi danno dei numeri che stanno fra quelli calcolati per una diidro- e quelli calcolati per una tetraidrodimetilfenilcumalina, e il prodotto è presumibilmente un miscuglio d'ambedue le sostanze.

Ecco i risultati delle analisi.

I. Gr. 0,1178 di sostanza diedero gr. 0,3320 di CO_2 e gr. 0,0810 di H_2O.

II. Gr. 0,1643 di sostanza diedero gr. 0,4620 di CO_2 e gr. 0,1092 di H_2O.

In 100 parti :

	Trovato		Calcolato per		Media
	I.	II.	$C_{13}H_{16}O_2$	$C_{13}H_{14}O_2$	fra i due calcolati
C	76,86	76,69	76,47	77,23	76,85
H	7,64	7,38	7,84	6,93	7,38

Azione dell'acetato ammonico sull'acido dimetilbenzoilcrotonico.

α-fenil-β.γ-dimetil-α-piridone-σ α-fenil-α'lutidone.

Gr. 1 di acido si son fatti bollire a ricadere per un quarto di ora, con gr. 3 di acetato ammonico e altrettanto acido acetico glaciale. La soluzione raffreddata si è diluita con acqua poi resa alcalina con carbonato sodico ed estratta con etere.

La soluzione eterea abbandona una sostanza cristallina un po' colorata in bruno di odore basico caratteristico.

Sciolta in benzolo si separa da questo in bellissimi romboedri incolori e trasparenti, che però nelle successive cristallizzazioni divengono sempre più piccoli. Il prodotto puro fonde nettamente a 166°.

Le sue analisi confermano la composizione data dalla formola soprascritta.

Infatti:

I. Gr. 0,2344 di sostanza diedero gr. 0,6748 di CO_2 e gr. 0,1474 di H_2O.

II. Gr. 0,2530 di sostanza diedero ccm. 16,5 di N a 24°,8 e a 762 mm.

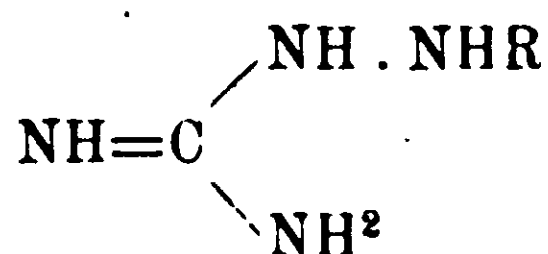
In 100 parti:

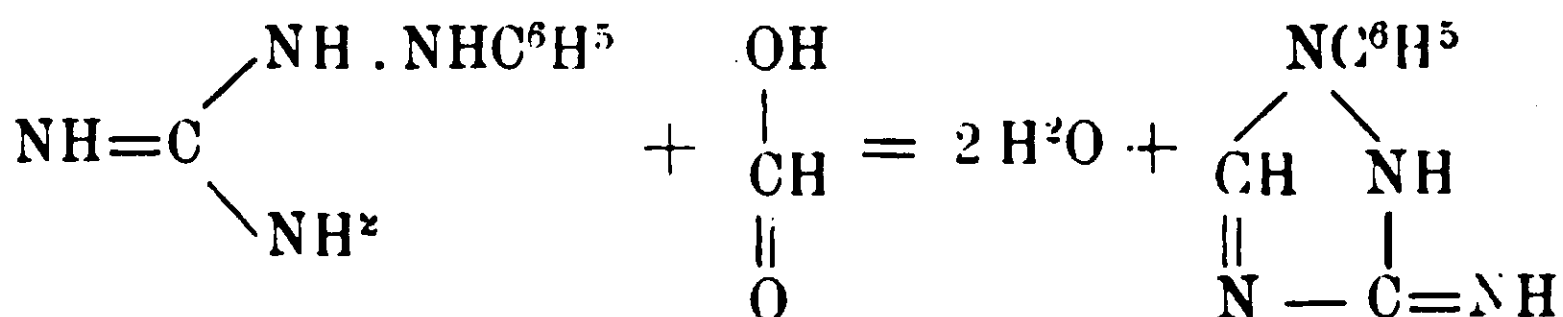
	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{13}NO$
	I.	II.	
C	78,52	—	78,40
H	6,99	—	6,53
N	—	7,32	7,03

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sulla fenilimidotriazolina;
nota di GEROLAMO CUNEO.

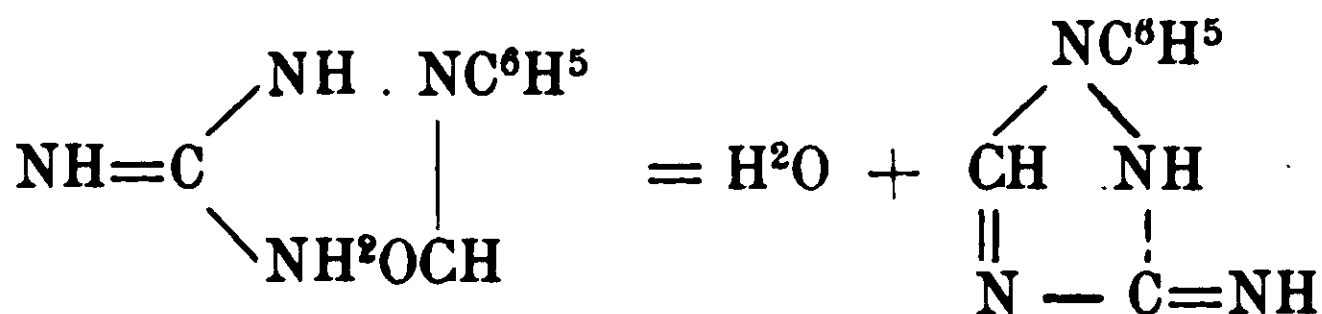
Per azione della cianamide sulle idrazine primarie, furono ottenuti e descritti una serie di derivati dell'amidoguanidina [1], i quali possono rappresentarsi colla seguente formula

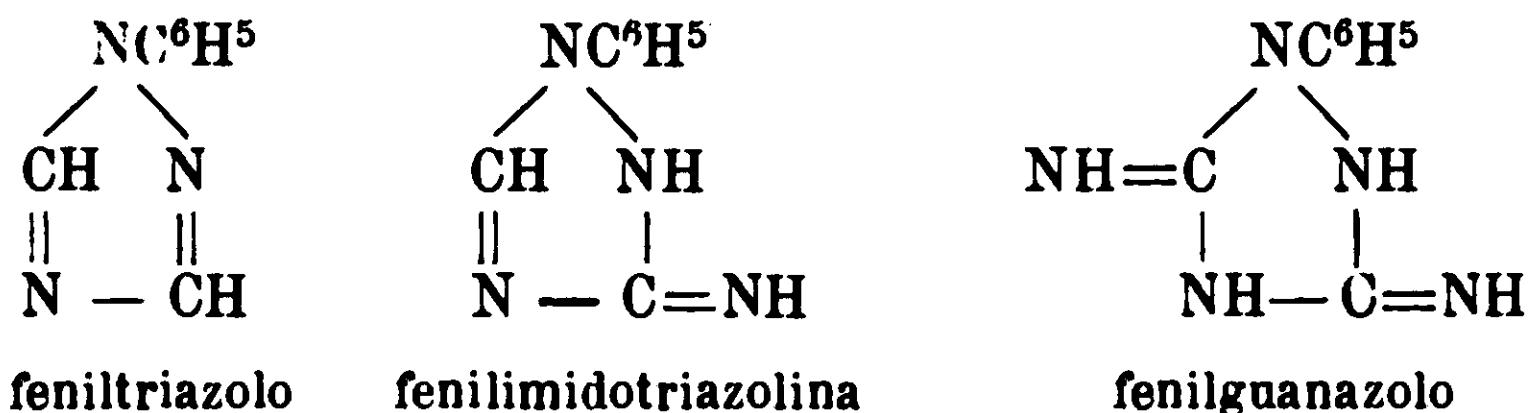
$$NH{=}C\begin{matrix} \diagup NH\,.\,NHR \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$$

Queste sostanze presentano un certo interesse, giacchè si prestano facilmente a reazioni le quali conducono alla sintesi di nuclei azotati. Infatti, prendendo a tipo la fenilamidoguanidina, se si fa reagire l'acido formico sopra questa base, si arriva alla formazione di un derivato triazolinico, secondo la seguente equazione

$$NH{=}C\begin{matrix} \diagup NH\,.\,NHC^6H^5 \\ \diagdown NH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ CH \\ \| \\ O \end{matrix} = 2\,H^2O + \begin{matrix} & NC^6H^5 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH & & NH \\ \| & & | \\ N & — & C{=}NH \end{matrix}$$

Questa reazione probabilmente si compie secondo due fasi distinte. Dapprima si produrrà il derivato formilico della base, so-

(1) Gazz. chim. ital XXI pag. 330 e XXIV pag. 450.

stituendosi il residuo acido all'idrogeno α della fenilidrazina, come ha dimostrato Widman per composti analoghi ([1]), quindi, per eliminazione di una molecola d'acqua, avrà luogo, come nella formazione delle anidrobasi, la chiusura della catena triazolinica

```
                                                NC⁶H⁵
        ,NH . NC⁶H⁵                             /  \
       /        |                              /    \
NH=C            |       = H²O  +              CH     NH
       \        |                             ||     |
        `NH²OCH                               N  —  C=NH
```

La base ottenuta, che chiamerò 1 fenil-3 imido-triazolina, rappresenta un composto intermedio fra i derivati analoghi del triazolo e quelli del guanazolo

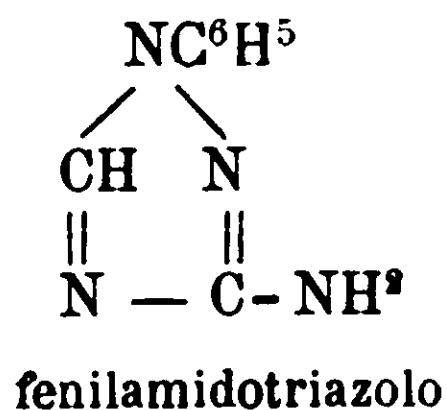
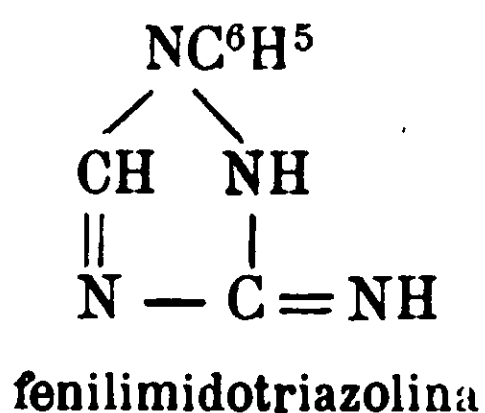
```
   NC⁶H⁵              NC⁶H⁵                      NC⁶H⁵
   /   \              /   \                      /   \
 CH     N           CH     NH              NH=C       NH
 ||     ||          ||     |                   |      |
 N  —  CH           N  —  C=NH                 NH — C=NH

fenìltriazolo    fenilimidotriazolina         fenilguanazolo
```

La fenilimidotriazolina ha funzioni spiccatamente basiche e vari furono i sali da me preparati: interessante risultò il comportamento del cloroplatinato all'azione dell'acqua e del calore, eliminandosi acido cloridrico secondo la reazione Anderson-Balbiano, come avviene per il cloroplatinato di feniltriazolo; questo comportamento invece non si manifesta col cloroplatinato di fenilguanazolo.

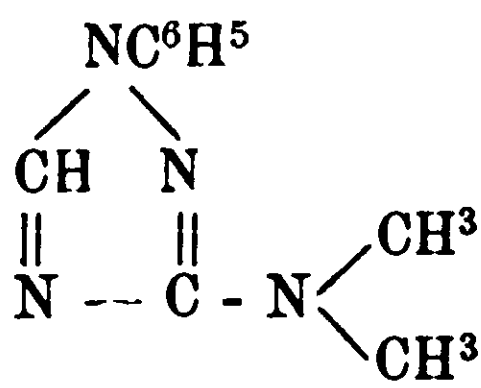
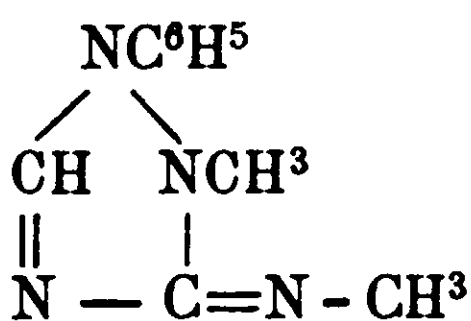
Secondo la formula adottata, la fenilimidotriazolina rappresenterebbe un derivato imidico del biidrotriazolo (2-3), però debbo notare che, per i composti analoghi ossigenati (triazoloni), fu da alcuni autori adottata la formola tautomerica ossidrilica, e che in seguito venne dimostrato che dette sostanze nelle reazioni rispondono secondo le due formule ([2]). Anche per questa sostanza si possono dare due formule di costituzione secondo le due forme tautomeriche

([1]) Berichte 1893, R, pag. 816 e pg. 2612.

([2]) Aodreocci. Monografia sol pirrodiazolo 2. 4. Soc. ital. delle Scienze (detta dei XL): serie 3, T. XI.

```
      NC6H5                 NC6H5
     /     \               /     \
   CH       NH           CH       N
   ||       |            ||       ||
   N  —  C = NH          N  —  C - NH2
```

fenilimidotriazolina — fenilamidotriazolo

La fenilimidotriazolina dà un derivato diacetilico coli' anidride acetica e un derivato dimetilico con l'ioduro di metile: questo comportamento si spiega tanto con l' una come con l' altra formula. Per il derivato diacetilico male si potrebbe accertarne la costituzione, ma per quello dimetilico ciò sarebbe stato possibile qualora, per idrolisi colla potassa o cogli acidi, si fosse riusciti a decomporlo. Infatti dovrebbesi ottenere mono o dimetilamina a seconda dell'una o dell'altra formola tautomerica

```
      NC6H5                    NC6H5
     /     \                  /     \
   CH       NCH3            CH       N
   ||       |               ||       ||      CH3
   N  —  C=N - CH3          N  —  C - N<
                                             CH3
```

Queste reazioni che hanno servito, per esempio, a stabilire la costituzione dei derivati metilici della melammina, furono senza risultato nel nostro caso, perchè tanto la fenilimidotriazolina come i suoi derivati metilici sono resistentissimi sia all'azione della potassa come a quella degli acidi.

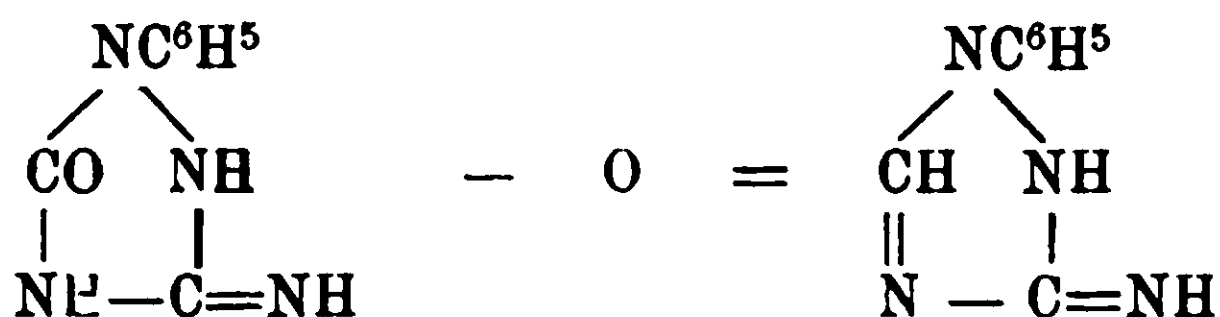
Coll'aldeide benzoica la base reagisce molecola a molecola e il composto benzilidenico formato, se meglio si interpreta con la formola amidica, non esclude neppure la costituzione imidica, potendosi il residuo bivalente concatenare a due piuttosto che ad un atomo di azoto.

La reazione invece che parla in favore della formula imidica è quella coll'acido nitroso, giacchè fu possibile ottenere un nitroso derivato (1).

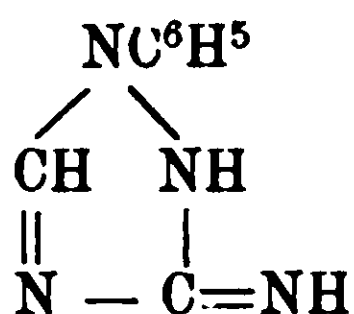
(1) In una memoria pubblicata in questi giorni, quando il presente lavoro era già ultimato, Thiele J. (Ann. der chemie 303 pag. 33), per azione dell' acido formico sull' amidoguanidina, ottiene un composto al quale dà il nome di amidotriazolo. Esso per azione dell'acido nitroso viene diazotato e per ossidazione passa in azotriazolo.

Del resto, come succede per tutte le sostanze che assumono forme tautomeriche, è evidente che anche per la fenilimidotriazolina e composti affini, potranno ottenersi derivati tanto della forma imidica quanto di quella amidica.

Infine la stessa fenilimidotriazolina, l'ho anche potuta ottenere per riduzione del fenilimidourazolo col pentasolfuro di fosforo

```
   NC6H5                      NC6H5
   /   \                      /   \
 CO     NH     -  O  =      CH     NH
 |      |                   ||     |
 NH  —  C=NH                N  —   C=NH
```

Questa reazione che serve al passaggio dei composti urazolici in quelli triazolinici e che conferma lo stretto legame esistente fra queste due classi di composti, è analoga alla trasformazione dell'urazolo in triazolo, anch'essa ottenuta per l'azione riducente del pentasolfuro di fosforo [1].

1 fenil - 3 imidotriazolina

```
   NC6H5
   /   \
 CH     NH
 ||     |
 N  —   C=NH
```

Una certa quantità di cloridrato di fenilamidoguaoidina fu disciolta in acido formico cristallizzabile e la soluzione fu fatta bollire a ricadere, finchè una goccia, trattata con nitrato d'argento ammoniacale, non diede più la riduzione pronta ed energica della fenilamidoguanidina, ma quella più lenta dell'acido formico. Ciò succede generalmente dopo 25-30 ore di ebullizione. Se la reazione non è avvenuta completamente, alcalinizzando il prodotto della reazione, dopo di avere scacciato a b. m. la maggior parte dell'acido formico, si separa la fenilimidotriazolina insieme ad una sostanza nera, catramosa che ne ostacola la purificazione, mentre, a reazione completa, il prodotto si separa in gocce oleose, bian-

[1] Pellizzari e Cuneo. Gazz. chim. ital. t. XXIV, parte I, An.° 1894.

castre che quasi subito si rapprendono in sostanza solida, la quale fu raccolta, ben lavata e ricristallizzata dall'acqua, decolorando con un po' di carbone animale.

Trovai però in seguito più comodo modificare il processo nel seguente modo:

Furono sciolte nell'acido formico, quantità equimolecolari di cloridrato di fenilamidoguanidina e di formiato sodico secco. In queste condizioni la reazione procede più veloce e dope 6-7 ore di riscaldamento essa è avvenuta completamente. Allora si scaccia a b. m. la maggior parte dell'acido formico e il residuo si tratta con un eccesso di soluzione potassica, facendo bollire per qualche tempo allo scopo di saponificare i derivati formilici della base che, durante la reazione, potrebbero essersi formati: quindi, per raffreddamento della soluzione, si deposita la sostanza in bianchi aghi, che furono raccolti, lavati e ricristallizzati dall'acqua bollente, adoperando un po' di carbone animale. La *fenilimidotriazolina* così ottenuta si presenta sotto forma di lunghissimi aghi sottili, setacei, incolori e fusibili a 150° senza decomposizione.

Gr. 0,2575 di sostanza, dettero gr. 0,5655 di anidride carbonica e gr. 0,123 di acqua.

Gr. 0,1115 di sostanza, dettero c.c. 33,6 di azoto a 21° e a 755^{mm} corrispondenti a gr. 0,03887.

E sopra 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II,	
C =	59,89	—	60
H =	5,30	—	5
N =	—	34,85	35

È discretamente solubile nell'acqua specialmente a caldo, molto solubile nell'alcool e nell'etere anche a freddo.

Il *cloridrato di fenilimidotriazolina*, $C^8N^4H^8 . HCl, H^2O$, si ottiene aggiungendo alla base acido cloridrico concentrato. Il prodotto cristallino così ottenuto si scioglie in acido cloridrico diluito, da cui cristallizza sotto forma di lunghi aghi, incolori, fusibili a 187°,

solubilissimi, anche a freddo, nell'acqua e nell'alcool e che a 90-100° perdono tutta l'acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2333 di cloridrato, seccato all'aria, nel dosamento del cloro col metodo di Volhard, consumarono c.c. 10,9 di soluzione $\frac{NO^3Ag}{10}$ corrispondenti a gr. 0,03869 di cloro.

Gr. 0,2072 di sostanza, seccata all'aria, perdettero a 100°, grammi 0,0176 di acqua.

E sopra 100 parti:

		trovato	calcolato
Cl	=	16,58	16,55
H^2O	=	8,49	8,39

L'egregio collega D.r Ferro, assistente del museo mineralogico di questa Università, ha determinato le costanti cristallografiche di questa sostanza e mi ha comunicato quanto segue:

Sistema cristallino: monoclino: *classe:* prismatica [1].

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 1,17999 : 1 : 0,60475$$
$$\beta = 82^0 52'$$

Forme riscontrate:

$$\{100\}, \{010\}, \{011\}, \{101\}, \{\bar{1}01\}, \{110\}, \{\bar{1}21\}$$

[1] V. Rivista ital. di mineral. e cristal., vol. 19.

Angoli	N	Limiti osserv.		Medie	Calcolati
110 : 010	12	40°,19′	40°,40′	40°,30	*
100 : 101	4	57, 11	57, 24	57, 19	57°,19′
101 : $\bar{1}$01	6	53, 48	54, 5	53, 57	54, 8
010 : 011	12	58, 49	59, 15	59, 2	*
110 : 101	12	69, 18	69, 39	69, 28	*
101 : 0$\bar{1}$1	12	39, 7	39, 22	39, 15	39, 19
0$\bar{1}$1 : $\bar{1}\bar{2}$1	6	27, 43	28, 14	27, 59	27, 45
110 : 011	10	62, 14	62, 37	62, 38	62, 35
011 : 101	10	41	41, 13	41, 6	41, 6

Cristalli incolori, trasparenti, fragili, sempre tabulari secondo (010).

Sfaldatura imperfetta secondo (100).

Proprietà ottiche: I piani degli assi ottici sono perpendicolari a (010).

Dispersione orizzontale.

La normale ottica fa per la luce del sodio con l'asse $+z$ verso $+x$ un angolo di 46° circa.

Indice principale di rifrazione $\alpha = 1,48321$ per una luce gialla.

Birifrazione positiva.

Dalle figure di corrosione ottenute sulla 010 e sulla 0$\bar{1}$0 si deduce che i cristalli appartengono alla classe prismatica.

Il *cloroplatinato* $(C^8N^4H^8 . HCl)^2PtCl^4, 2H^2O$, precipita dalla soluzione concentrata del cloridrato, per aggiunta di cloruro platinico. Decomponendosi per l'azione dell'acqua bollente, fu ricristallizzato dall'acido cloridrico di media concentrazione, da cui si ottiene in lunghe lamine colorate in rosso-aranciato, poco solubili in alcool bollente e pochissimo in etere.

Gr. 0,2232 di sostanza, seccata sulla calce, hanno perduto a 100°

gr. 0,0108 di acqua, e, dopo la calcinazione, dettero grammi 0,0567 di platino.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
H^2O =	4,83	4,70
Pt =	25,40	25,45

Tetracloroplatofenilimidotriazolina, $(C^8N^4H^8)^2PtCl^4$. Il cloroplatinato di fenilimidotriazolina, per l'azione dell'acqua bollente, perde due molecole di acido cloridrico, trasformandosi in una sostanza giallo-chiara, fioccosa, amorfa, insolubile nell' acqua. Questa trasformazione non avviene con molta rapidità, ma occorre una ebullizione prolungata della soluzione del cloroplatinato normale. Se si impiega una quantità di acqua non sufficiente a scioglierlo, la trasformazione avviene egualmente anche per la parte indisciolta.

I. Gr. 0,2149 di sostanza, seccata sulla calce, dettero dopo la calcinazione gr. 0,0634 di platino.

II. Gr. 0,3383 di sostanza, seccata sulla calce, hanno dato, dopo la calcinazione gr. 0,1025 di platino.

III. Gr. 0,3046 di sostanza, seccata sulla calce, nel dosamento del cloro col metodo di Volhard, hanno consumato c.c. 18,6 di soluzione $\frac{NO^3Ag}{10}$ corrispondenti a gr. 0,06603 di cloro.

E sopra 100 parti:

	trovato			calcolato
	I	II	III	
Pt =	29,50	30,00	—	29,67
Cl =	—	—	21,65	21,61

Nel liquido acquoso, incoloro, venne riscontrato l'acido cloridrico col nitrato d'argento.

Il cloroplatinato normale, scaldato nella stufa, perde a 100° le due molecole di acqua di cristallizzazione e, tenuto a 200° sino a costanza di peso, subisce, in breve tempo, una nuova perdita, la

quale corrisponde a due molecole di acido cloridrico: per cui si ottiene, anche in questo caso, la *tetracloroplatofenilimidotriazolina*.

Gr. 0,2636 di cloroplatinato, seccato all'aria, hanno perduto a 100° gr. 0,0128 di acqua e a 200° hanno subìto una perdita di peso di gr. 0,0373.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C^8N^4H^8.HCl)^2PtCl^4,2H^2O$
$2H^2O$ =	4,85	4,70
$2H^2O + 2HCl$ =	14,15	14,23

Innalzando la temperatura a 220° la perdita di peso è molto meno regolare: dopo un riscaldamento assai prolungato, non si ha più costanza di peso, ma piccole diminuzioni accompagnate da imbrunimento della sostanza. È probabile che si eliminino ancora due molecole di acido cloridrico, formandosi la *dicloroplatofenilimidotriazolina*, ma, la decomposizione incipiente della sostanza e la difficoltà di purificare il prodotto, mi impedirono di stabilire il fatto con sicurezza.

Il *nitrato di fenilimidotriazolina*, $C^8N^4H^8 . NO^3H$, si ottiene sciogliendo la base, a caldo, in acido nitrico di media concentrazione. Il liquido, che ha assunto un colore rossastro, depone, per raffreddamento, il sale ben cristallizzato. Filtrando e cristallizzando un'altra volta dall'acqua, il nitrato si presenta sotto forma di bei lunghi aghi, sottili, incolori, solubili nell'acqua e nell'alcool e fusibili a 181°.

Gr. 0,1892 di sostanza, dettero c.c. 52,1 di azoto a 22° e a 755^{mm} corrispondenti a gr. 0,05906 di azoto.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	31.22	31,39

Il *picrato di fenilimidotriazolina*, $C^8N^4H^8 . C^6H^3N^3O^7$, precipita dalla soluzione del cloridrato della base, per l'aggiunta di una soluzione di acido picrico. Se si cristallizza ancora una volta dal-

l'acqua o, meglio ancora, dall'alcool, ove è più solubile, si ottiene sotto forma di bei aghetti gialli, fusibili a 220°.

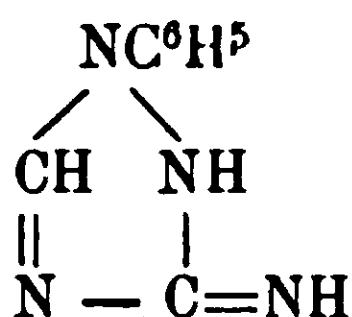
Gr. 0,1365 di sostanza dettero c.c. 29,9 di azoto a 22° e a 756^{mm} corrispondenti a gr. 0,03452 di azoto.

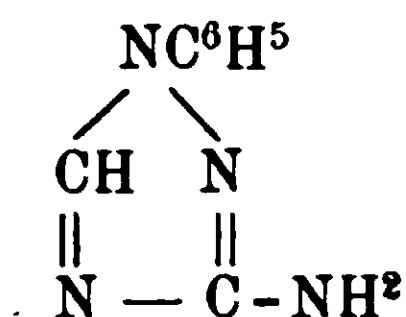
E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	25,29	25,19

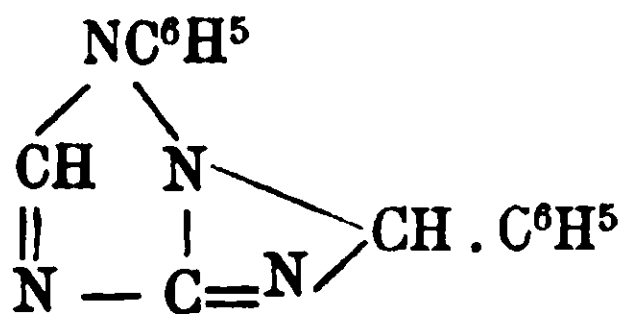
Azione dell'acido nitroso e dell'aldeide benzoica sulla fenilimidotriazolina.

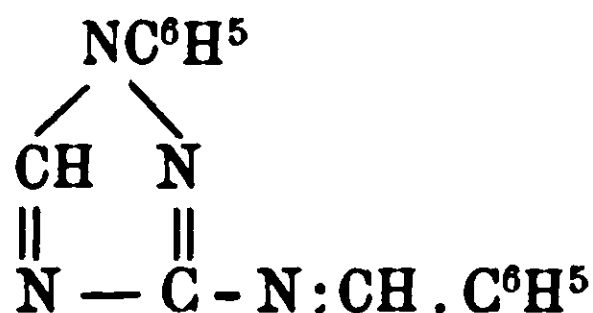
L'azione dell'acido nitroso e dell'aldeide benzoica sulla fenilimidotriazolina fu studiata allo scopo di potere interpretare la costituzione di detta base, per la quale si poteva ammettere non solo la formola, precedentemente enunciata, di derivato imidico della triazolina

```
    NC⁶H⁵
   /    \
 CH      NH
 ||      |
 N  —  C=NH
```

ma anche quella tautomerica di derivato amidico del triazolo

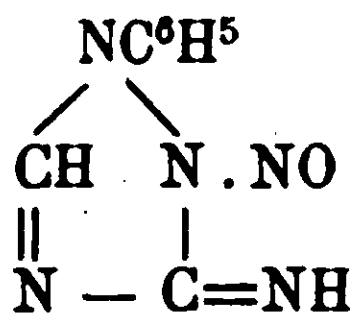
```
    NC⁶H⁵
   /    \
 CH      N
 ||      ||
 N  —  C-NH²
```

Coll'acido nitroso ho ottenuto il nitroso derivato: il che prova che alla base deve attribuirsl la formola di derivato imidico della triazolina: ma coll' aldeide benzoica ho pure ottenuto un benzilidenderivato per cui dovrebbe pure ammettersi la formola di deri-

vato amidico del triazolo. Benchè la formazione di questo derivato benzilidenico possa spiegarsi tanto colla formola imidotriazolinica

```
   NC⁶H⁵
  /   \
CH     N\
||     |  >CH . C⁶H⁵
N  —  C=N/
```

quanto con quella amidotriazolica

```
   NC⁶H⁵
  /   \
CH     N
||     ||
N  —  C - N:CH . C⁶H⁵
```

tuttavia, in seguito a questi due fatti, può anche ammettersi che la fenilimidotriazolina, a seconda delle sostanze colle quali reagisce, possa assumere le due formole tautomeriche.

1 fenil-2 nitroso-3 imidotriazolina.

```
   NC⁶H⁵
  /   \
CH     N . NO
||     |
N  —  C=NH
```

Il cloridrato di fenilimidotriazolina trattato in soluzione acquosa col nitrito potassico, dà immediatamente un precipitato giallo di nitrosoderivato, amorfo, che non si presta ad essere purificato. Un modo migliore per ottenerlo subito cristallizzato e puro consiste nello sciogliere la fenilimidotriazolina nell'alcool e di aggiungere, a gocce, alla soluzione, la quantità necessaria di nitrito di amile. Mantenendo la miscela alla ordinaria temperatura, subito non si hanno indizi di reazione, ma, dopo poco tempo, il liquido comincia a colorarsi in giallo aranciato e lentamente lascia depositare il nitroso derivato sotto forma di cristalletti leggermente colorati in giallo, solubilissimi nell'alcool e che danno la reazione di Liebermann.

Gr. 0,146 di sostanza fornirono c.c. 45,6 di azoto a 12^0 e a 750^{mm} corrispondenti a gr. 0,053887.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	36,90	37,03

Quanto alla costituzione di questo composto io ritengo che il residuo nitroso debba trovarsi in posizione 2, giacchè quivi esiste un idrogeno basico del gruppo idrazinico. D'altra parte si sa, dalle ricerche del Thiele [1], che l'idrogeno del gruppo NH in posizione 3, identico a quello della guanidina, non è sostituito dal residuo NO.

Benzilidenfenilimidotriazolina, $C^8N^4H^6 : CH . C^6H^5$. Ad una soluzione alcoolica di fenilimidotriazolina, si aggiunge la quantità appena necessaria di aldeide benzoica sciolta pure nell'alcool. Dopo un po' di tempo dalla soluzione si depositano dei piccoli cristalli incolori, solubilissimi nell'alcool e fusibili a 155^0.

Gr. 0, 1158 di sostanza, fornirono c. c. 22, 4 di azoto a 12^0 e a 745^{mm}.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	22,68	22,58

È molto solubile nell'alcool e nel cloroformio, discretamente nell'etere. Trattato con poco acido cloridrico diluito vi si scioglie, a freddo, molto facilmente e sviluppa marcato odore di aldeide benzoica. Lo stesso fatto succede quando il derivato benzilidenico si faccia bollire con acqna.

---

(1) Liebig's Ann. 273, pag. 133.

Derivati acetilici della fenilimidotriazolina.

Gr. 5 di fenilimidotriazolina furono sciolti in un eccesso di anidride acetica e fatti bollire in un palloncino a ricadere per circa $^3/_4$ d'ora. Scacciato a b. m. l'eccesso di anidride acetica, il prodotto solido, cristallino che si ottenne, fu fatto bollire, con refrigerante a ricadere, insieme a solfuro di carbonio, il quale estrae il diacetilderivato formatosi che si separa mediante filtrazione.

La *fenil-monoacetil-imidotriazolina*, $C^8N^4H^7 . C^2H^3O$, resta invece sul filtro e, purificata ancora una volta dall'alcool, ove è molto solubile, si ottiene in bei cristalli incolori, fusibili a 168°.

Gr. 0,2316 di sostanza, dettero c. c. 55,4 di azoto a 20° e a 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,06473.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	27,95	27,72

La *fenildiacetilimidotriazolina*, $C^8N^4H^6(C^2H^3O)^2$, si ottiene, come si disse, insieme al derivato monoacetilico in piccola quantità: se si prolunga l'ebullizione con anidride acetica per alcune ore, oppure se si tratta direttamente per lo stesso tempo il derivato monoacetilico in un palloncino a ricadere con anidride acetica, si ottiene il derivato diacetilico. Dal prodotto della reazione si scaccia a b. m. l'eccesso di anidride acetica, e il residuo cristallino si tratta con solfuro di carbonio, nel quale solvente il composto si scioglie con facilità. Concentrando questa soluzione e ricristallizzando il prodotto, si ottiene la fenildiacetilimidotriazolina in aghi incolori, molto solubili anche nell'alcool bollente e fusibili senza decomposizione a 118°.

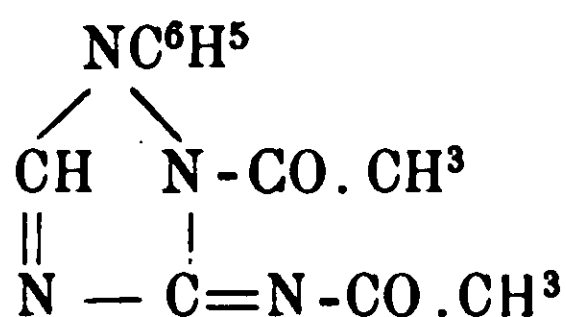
Gr. 0,1454 di sostanza, dettero c.c. 28,2 di azoto a 18° e a 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,03318.

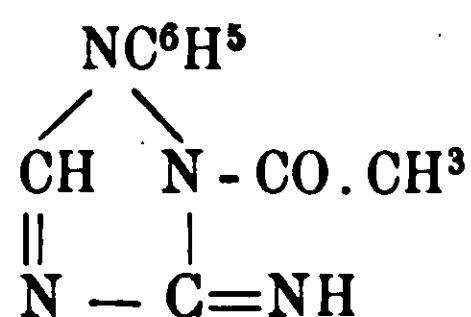
E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	22,82	22,95

Il diacetil-derivato se si fa bollire con acqua, perde acido acetico, trasformandosi prima nel derivato monoacetilico e poi nella base: infatti resta, come ultimo prodotto, la fenilimidotriazolina fusibile a 150°.

In quanto alla costituzione di questi derivati, sempre considerando la forma imidica, non vi può essere discussione sul derivato biacetilico, giacchè la base non ha che due soli idrogeni sostituibili. Quanto al derivato monosostituito, per la maggiore basicità dell'idrogeno in posizione 2, che appartiene al residuo idrazinico, è molto probabile che sia sostituito di preferenza questo idrogeno all'altro che è certamente meno reazionabile, e quindi le formolo dei due composti sarebbero le seguenti:

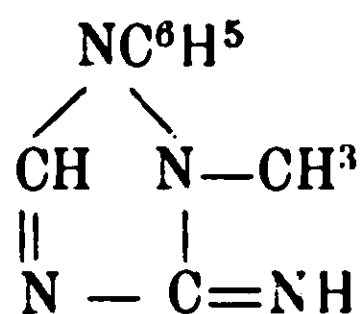
$$\begin{array}{l} \quad NC^6H^5 \\ \ \ / \quad \backslash \\ CH \quad N-CO.CH^3 \\ \| \qquad\ | \\ N - C{=}N-CO.CH^3 \end{array}$$

1fenil-2acetil-3acetilimidotriazolina

$$\begin{array}{l} \quad NC^6H^5 \\ \ \ / \quad \backslash \\ CH \quad N-CO.CH^3 \\ \| \qquad\ | \\ N - C{=}NH \end{array}$$

1fenil-2acetil-3imidotriazolina

Derivati metilici della fenilimidotriazolina.

Era conveniente accertare se i due idrogeni che nella fenilimidotriazolina vengono facilmente sostituiti da un radicale acido, potessero egualmente bene sostituirsi con un radicale alcoolico. A questo scopo ho studiato l'azione del joduro di metile sulla base e ho ottenuto la mono e la dimetilfenilimidotriazolina.

1 fenil-2 metil-3 imidotriazolina

$$\begin{array}{l} \quad NC^6H^5 \\ \ \ / \quad \backslash \\ CH \quad N-CH^3 \\ \| \qquad\ | \\ N - C{=}NH \end{array}$$

In tubo chiuso, furono scaldati a b. m. gr. 5 di fenilimidotria-

zolina, sciolta nell'alcool metilico, insieme a una quantità equimolecolare di joduro di metile. Dopo un riscaldamento di 3-4 ore il tubo fu aperto e, distillato quasi tutto l'alcool metilico, cristallizzò l'*iodidrato di fenil-monometil-imidotriazolina,* $C^8N^4H^7(CH^3).IH, H^2O$, il quale fu lavato e ricristallizzato dall'acqua, da cui si ebbe in larghe lamine, riunite a gruppi, di splendore madreperlaceo, colorate in giallo aranciato e fusibili a 170°.

Gr. 0,3074 di sostanza, seccata all'aria, hanno perduto a 100°, gr. 0,0184 di acqua:

Gr. 0,289 di sostanza, anidra, nel dosamento del jodio col metodo volumetrico di Volhard, consumarono c. c. 9,5 di soluzione $\frac{NO^3Ag}{10}$, corrispondenti a gr. 0,12065 di jodio.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
H^2O =	5,98	5,63
I =	41,75	42,05

Il jodidrato di fenilmetilimidotriazolina, trattato con potassa, separa la base sotto forma di gocce oleose, le quali, anche dopo molto tempo, non cristallizzano. Se si tratta con acido picrico, si ottiene il *picrato di fenil-monometil-imidotriazolina,* $C^8N^4H^7(CH^3).C^6H^3N^3O^7$, in piccoli prismi, colorati in rosso aranciato e fusibili a 184°.

Gr. 0,1911 di sostanza, fornirono c.c. 40,9 di azoto a 27° e a 757^{mm} corrispondenti a gr. 0,04632.

E su 100 parti:

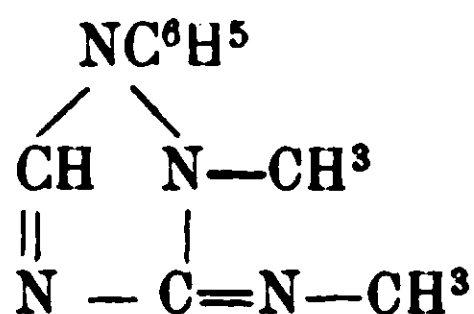
	trovato	calcolato
N =	24,24	24,31

È poco solubile nell'acqua bollente, pochissimo nell'etere, molto nell'alcool.

Allo scopo di determinare la posizione del metile in questa base, ho cercato di ottenerla per altra via: facendo cioè reagire

l'acido formico sulla fenilamidometilguanidina, ma non ebbi il prodotto sperato e la reazione, come dirò in seguito, mi condusse ad un altro risultato. Tuttavia, benchè non mi sia stato possibile accertare la posizione del metile, le maggiori probabilità sono certamente per la formola soprascritta. Infatti, come per il corrispondente derivato acetilico, si tratta anche qui della sostituzione di un idrogeno eminentemente basico, perchè appunto appartiene al residuo idrazinico; infatti anche il fenilguanazolo [1], composto molto simile al mio, quando venga trattato con joduro di metile, sostituisce prima di ogni altro, il corrispondente atomo di idrogeno in posizione 2. È quindi molto probabile che ciò avvenga pure per la fenilmonometilimidotriazolina.

1 fenil-2 metil-3 metilimidotriazolina

```
      NC⁶H⁵
     /  \
   CH    N—CH³
   ||    |
   N  —  C=N—CH³
```

Le acque madri da cui fu separato l'iodidrato di fenilmonometilimidotriazolina, anche per forte concentrazione e dopo molto tempo, non danno nessun prodotto cristallino, ma se si trattano con acido picrico, formano un abbondante precipitato, da cui, per successive cristallizzazioni dall'alcool, si ottiene il *picrato di fenil-dimetil-imidotriazolina*, $C^8N^4H^6(CH^3)^2 . C^6H^3N^3O^7$, in finissimi e lunghi aghi setacei, colorati in giallo chiaro e fusibili a 201° con decomposizione.

Gr. 0, 174 di sostanza, fornirono c.c. 36, 6 di azoto a 27°,5 e a 757^{mm} corrispondenti a gr. 0,0414.

E sopra 100 parti:

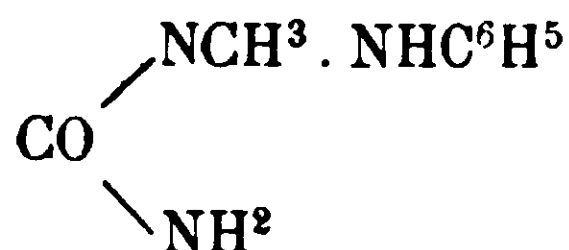
	trovato	calcolato
N =	23,79	23,50

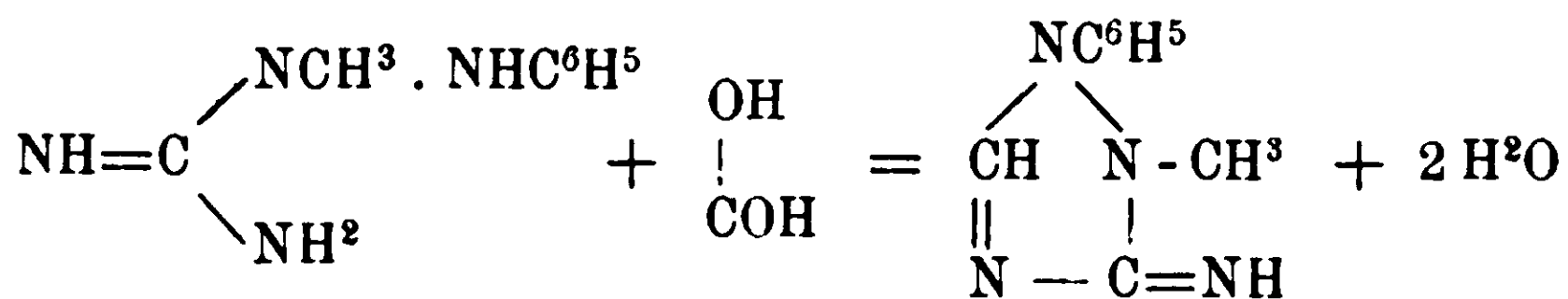
È discretamente solubile nell'acqua, molto nell'alcool, pochissimo

[1] Pellizzari e Roncagliolo. Ricerche sul guanazolo in corso di pubblicazione.

nell'etere. Dal picrato, per mezzo del trattamento con potassa, si libera la base, sotto forma di un olio che è solubile in etere e che non cristallizza.

α metil-fenilsemicarbazide

$$CO\begin{cases} NCH^3 . NHC^6H^5 \\ NH^2 \end{cases}$$

Come ho già accennato, allo scopo di accertare la posizione del metile nella 1 fenil-2 metil-3 imidotriazolina, ho cercato di ottenere questa stessa base metilata, facendo reagire con acido formico la fenilamidometilguanidina, sperando che la reazione dovesse avvenire nel seguente modo

$$NH{=}C\begin{cases} NCH^3 . NHC^6H^5 \\ NH^2 \end{cases} + \begin{matrix} OH \\ | \\ COH \end{matrix} = \begin{matrix} & NC^6H^5 & \\ & / \quad \backslash & \\ CH & & N - CH^3 \\ \| & & | \\ N & - & C{=}NH \end{matrix} + 2\,H^2O$$

Quantità equimolecolari di formiato sodico secco e di cloridrato di fenilamidometilguanidina, ottenuta dall'idrazometilfenile col metodo già noto ([1]), furono sciolti in acido formico cristallizzabile e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per 15 ore circa. Quindi a b. m. fu evaporata la maggior parte dell'acido formico, e il liquido denso-sciropposo, trattato con potassa sino a reazione alcalina. sviluppò ammoniaca, separando contemporaneamente un olio che ben tosto, agitando, si trasformò in una massa cristallina, che fu lavata e cristallizzata dall'acqua, decolorando con un po' di carbone animale: dalla soluzione acquosa si ottiene la sostanza in larghe lamine, incolore, arborescenti e fusibili a 147°.

I. Gr. 0,1983 di sostanza, dettero gr. 0,422 di anidride carbonica e gr. 0,1143 di acqua.

([1]) Pellizzari e Cuneo. Amidoguanidina e suoi derivati alchilici. Gazz. chim. ital. An. 1894, p. I, pag. 450.

II. Gr. 0,192 di sostanza, dettero c.c. 42,1 di azoto a 15° e a 754^{mm}. corrispondenti a gr. 0,04946.

III. Gr. 0,165 di sostanza dettero c.c. 36,1 di azoto a 16° e a 756^{mm}. corrispondenti a gr. 0,04238.

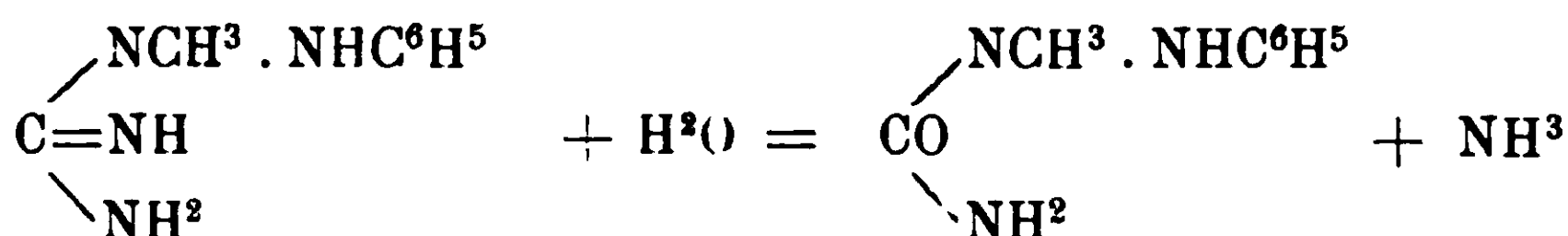
E sopra 100 parti:

	Trovato			calcol. p $CO\begin{smallmatrix} NCH^3.NHC^6H^5 \\ NH^2 \end{smallmatrix}$
	I	II	III	
C =	58,03	—	—	58,18
H =	6,40	—	—	6,66
N =	—	25,76	25,68	25,45

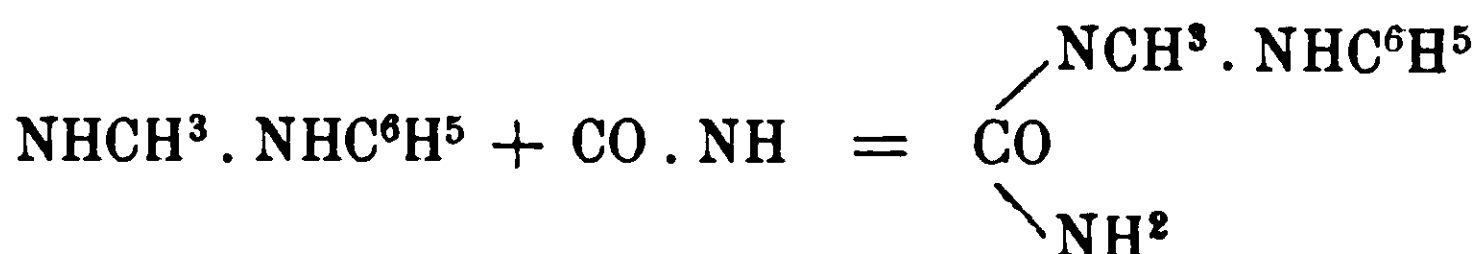
È molto solubile nell' acqua bollente, solubilissima nell'alcool, etere, cloroformio e insolubile nel solfuro di carbonio.

Anche le proprietà chimiche di questo prodotto sono ben lontane da quelle delle basi imidotriazoliniche, le quali si salificano benissimo cogli acidi: questa sostanza invece cogli acidi è completamente indifferente.

L'acido formico ha dunque in questo caso agito come idratante per quella poca acqua che contiene, trasformando il derivato della guanidina in derivato dell'urea

$$C\begin{cases} NCH^3 . NHC^6H^5 \\ =NH \\ NH^2 \end{cases} + H^2O = CO\begin{cases} NCH^3 . NHC^6H^5 \\ \\ NH^2 \end{cases} + NH^3$$

L'ammoniaca prodotta che rimane salificata con l'acido formico, si libera, come fu già detto, nella saturazione cella potassa.

Per meglio accertare la identificazione di questa carbazide, ne ho fatto la preparazione seguendo una via più semplice: ho aggiunto cioè ad una determinata quantità di cloridrato di idrazometilfenile disciolto nell' acqua, una quantità equimolecolare di cianato potassico

$$NHCH^3 . NHC^6H^5 + CO . NH = CO\begin{cases} NCH^3 . NHC^6H^5 \\ \\ NH^2 \end{cases}$$

La reazione avviene con effervescenza e, agitando, si separa una sostanza cristallina che, lavata sul filtro, ricristallizzata dall'acqua decolorando con carbone animale, si ottieue in laminette incolore che hanno proprietà fisiche e chimiche perfettamente identiche a quelle della sostanza ottenuta dalla fenilamidometilguanidina. Esse fondono cioè a 147°, sono molto solubili nell'acqua bollente, solubilissime nell'alcool, etere, cloroformio e insolubili nel solfuro di carbonio.

Gr. 0,1862 di sostanza, dettero c. c. 40,2 di azoto a 15° e a 758^{mm} corrispondenti a gr. 0,0475.

E su 100 parti:

	trovato	calcol. p. $CO\langle^{NCH^3.NHC^6H^5}_{NH^2}$
N =	25,51	25,45

Monobromofenilimidotriazolina.

La fenilimidotriazolina sciolta in piccola quantità di acido acetico glaciale o di cloroformio, dà, per aggiunta di bromo diluito nello stesso solvente, un prodotto cristallino di color rosso vivo, che è poco stabile e che pare corrisponda ad un prodotto di addizione. Trattato con l'acqua, a caldo, si modifica trasformandosi in una polvere di colore aranciato e che è il prodotto di sostituzione bromurato. È pochissimo solubile in acqua e in etere, facilmente in alcool e in cloroformio. Cristallizzato dall'alcool si ottiene in belle lamine larghe, riunite a gruppi, di color giallo-aranciato e fusibili a 196°.

Gr. 0,326 di sostanza, dettero c.c. 63,7 di azoto a 10° e a 752^{mm} corrispondenti a gr. 0,07597.

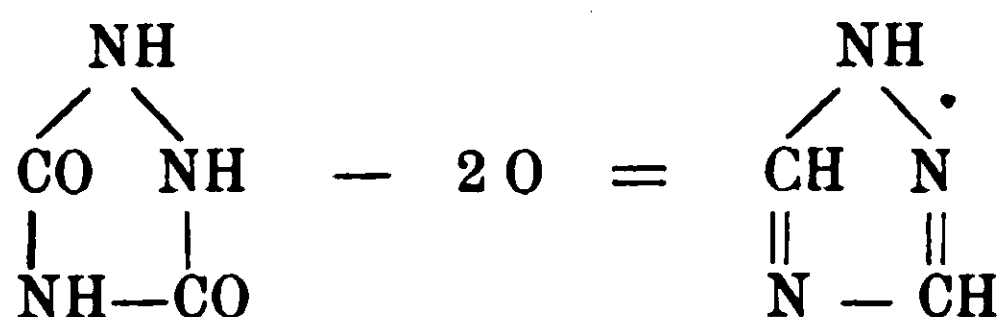
Gr. 0, 211 di sostanza, nel dosamento del bromo col metodo di Volhard consumarono c.c. 8,85 di soluzione $\frac{NO^3Ag}{10}$ corrispondenti a gr. 0,0708 di bromo.

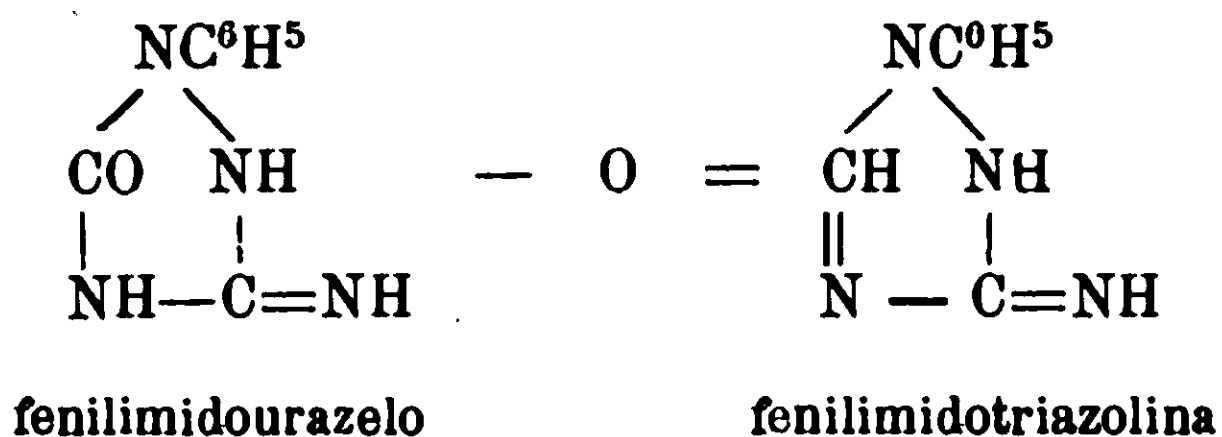
E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^8N^4H^7Br$
N =	23,30	23,43
Br =	33,55	33,47

Azione del pentasolfuro di fosforo sul fenilimidourazolo.

Il fenilimidourazolo, che fu ottenuto da Pellizzari e Roncagliolo per azione dell'urea sulla fenilamidoguanidina [1], rappresenta un derivato urazolico, il quale invece di avere due carbonili nel nucleo come l'urazolo, ha un carbonile (CO) ed un carboimidile (C : NH). Ora per l'azione riducente del pentasolfuro di fosforo, si riuscì ad eliminare l'ossigeno dall'urazolo [2], passando così al triazolo

```
   NH                    NH
  /  \                  /  \
CO    NH  —  2 O  =   CH    N
|     |               ||    ||
NH——CO                N  —  CH
```

Era sperabile che il pentasolfuro di fosforo potesse disossidare anche il fenilimidourazolo, trasformandolo in fenilimidotriazolina seconda la equazione seguente

```
   NC^6H^5                 NC^0H^5
  /  \                    /  \
CO    NH     —  O  =    CH    NH
|     |                 ||    |
NH——C=NH                N  —  C=NH

fenilimidourazelo       fenilimidotriazolina
```

Gr. 5 di fenilimidourazolo furono ben triturati in un mortajo insieme a gr. 10 di pentasolfuro di fosforo e la miscela fu scaldata in bagno di acido solforico. A 175^0 la massa si fece pastosa: a 200^0 cominciò a fondere: a 225^0 è completamente fusa ed assume una colorazione bruna. Dopo circa un'ora di riscaldamento a questa temperatura, il prodotto della reazione, raffreddato, fu fatto bollire con acqua, finchè cessò lo svolgimento di idrogeno solforato. Restò insolubile poca sostanza bruna, pesante e polverulenta la quale fu separata colla filtrazione. Dal liquido filtrato, per ag-

(1) Atti della Soc. ligust. di Sc. nat. Anno VI, fasc. III.
(2) Pellizzari e Cuneo, Gazz. chim. ital., XXIV, pag. 508.

giunta di potassa, si separa una sostanza cristallina, la quale, purificata per ripetute cristallizzazioni dall acqua decolorando con carbone animale, presenta le proprietà della *fenilimidotriazolina*: fonde cioè a 150°: è discretamente solubile in acqua bollente da cui cristallizza in lunghi aghi setacei: è molto solubile in alcool.

Per meglio identificare il prodotto feci il cloroplatinato nel modo già descritto, ed ebbi i soliti cristalli di colore aranciato che per azione dell' acqua bollente perdono acido cloridrico e danno la *tetracloroplatofenilimidotriazolina.*

Gr. 0,3171 di cloroplatinato, seccato sulla calce, scaldati a 100°, hanno perduto gr. 0,015 di acqua e, calcinati, dettero grammi 0,0805 di platino.

E su 100 parti:

		trovato	calcolato per $(C^8N^4H^8.HCl)^2PtCl^4$ $2H^2O$
H^2O	=	4,73	4,70
Pt	=	25,38	25,45

Quella parte del prodotto della reazione che resta insolubile dopo la prolungata ebullizione con acqua, contiene certamente dei prodotti solforati, di cui uno solubile in idrato potassico e l'altro insolubile. Sono sostanze amorfe, polverulente, colorate in bruno e che presentano molte difficoltà quando si tenti di isolarle e purificarle. Inoltre il loro rendimento è piccolissimo anche quando la reazione si faccia durare per breve tempo, essendo, anche in questo caso, molto rapido il passaggio in fenilimidotriazolina. È importante notare come la riduzione si arresti soltanto al carbonile e lasci intatto il carboimidile. Provai infatti anche direttamente l'azione prolungata del pentasolfuro di fosforo sul fenilimidotriazolino, ma riottenni la base inalterata. Del resto tentai anche la riduzione col sodio in soluzione alcoolica sia per istaccare il residuo imidico, come per avere prodotti idrogenati della base, ma non ebbi risultato positivo.

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Genova. Ottobre 1898.

Sulla formola di costituzione dell'esametilen-tetrammina;

nota di G. GRASSI e A. MOTTA.

(*Giunta li 11 gennaro 1899*).

L' esametilen-tetrammina fin dalla sua scoperta, conseguita da Butlerow nel 1858 ([1]), è stata oggetto di numerose indagini.

La formola $C_6H_{12}N_4$, dedotta dallo stesso scopritore dalla composizione del cloridrato $C_6H_{12}N_4 . HCl$, del cloro platinato $(C_6H_{18}N_4 . HCl)_2PtCl_4$ e dei sali ammonici quaternari ben cristallizzati dalla formola generale $C_6H_{12}N_4 . RI$, venne in seguito stabilita da Tollens ([2]) mercè una serie di analisi e di determinazioni molecolari, che rifatte dallo stesso autore in compagnia di Moscatos ([3]) col metodo crioscopico nella soluzione acquosa della base, condussero con sicurezza alla formola $C_6H_{12}N_4$ e non già a quell' altra $C_3H_6N_2$, ammessa da Trillat e Fayollat ([4]) per semplice analogia a quello che avviene nella condensazione tra l' aldeide formica e l'anilina o mono-metil-anilina.

Questa formola, semplificata e proposta senza alcun fondamento analitico, fu poi definitivamente scartata per le analisi ulteriori di altri sali ben caratterizzati fatte da Tollens, Wohl ([5]), Pratesi ([6]) e Delépine ([7]).

La funzione di base terziaria dell' esametilen-tetrammina venne inoltre confermata da Wohl ([8]) mercè lo studio del jodo-metilato e da Delépine ([9]) che completò il lavoro di Wohl descrivendo lo stesso ammonio quaternario e il jodo-amilato $C_6H_{12}N_4 . C_5H_{11}I$.

Per questa base è caratteristica la spiccata attitudine additiva; però genera composti di addizione poco stabili e facilmente decomponibili nei loro componenti. Infatti secondo Tollens e Mosca-

([1]) Ann. Ch. e Pharm., 115, 322.
([2]) Ber. XVI, 658; XXIV, 695.
([3]) Ann. 272-271.
([4]) Bull. XI, 22.
([5]) Ber. XIX, 1840.
([6]) Gazz. chim., XIII, 487.
([7]) C. R. 120, 501.
([8]) Ber. XIX, 1840.
([9]) Bull. XIII, 355.

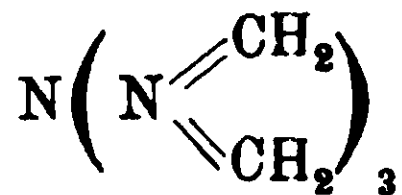
tos ([1]) si unisce coi fenoli, e secondo Hartung ([2]) col cloruro di benzoile, con quello di acetile, coll'etere cloro-acetico e coll'acido solforico. Col bromo e jodio conduce ai prodotti di addizione $C_6H_{12}N_4.X_2$ e $C_6H_{12}N_4 . X_4$, così poco stabili, sopratutto questi ultimi, da perdere l'alogeno anche con la semplice esposizione all'aria.

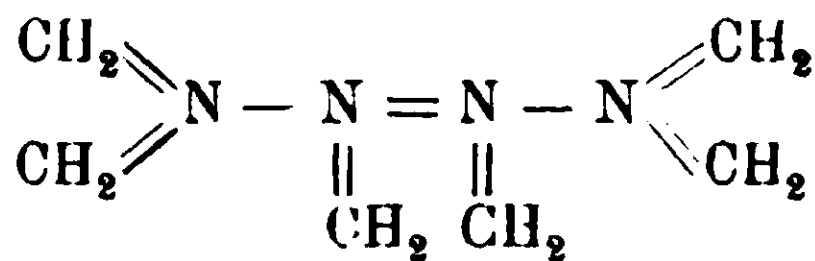
Comunque sia, in tutti questi derivati si rileva costantemente la molecola $C_6H_{12}N_4$, che si conserva completamente intatta.

Per ricavare una formola di costituzione si sono fatte numerose esperienze; ma sinora non hanno condotto allo scopo desiderato. È vero che la base si presenta straordinariamente stabile in presenza di alcuni reagenti, e tende a decomporsi completamente in ammoniaca e aldeide formica in presenza di altri; ma è vero altresì che le indagini sono state condotte, o troppo superficialmente, o si è stati influenzati da preconcetti che hanno fatto travisare i fatti. Donde il disaccordo nei risultati e per conseguenza nella formola di struttura da assegnare all'esametilen-tetrammina.

Solo in un fatto sono tutti pienamente d'accordo: nell'ammettere, cioè, che in questa base i sei metileni ed i quattro atomi di azoto stiano collegati in modo che nella molecola i legami siano tutti tra carbonio ed azoto.

Così Butlerow, che per il primo la considerò come un'ammina terziaria, le assegnò la formola

$$N\left(N{\begin{smallmatrix}\diagup CH_2\\ \diagdown CH_2\end{smallmatrix}}\right)_3$$

che più tardi lo Schwarz credeva di non potere a cettare e proponeva quest'altra:

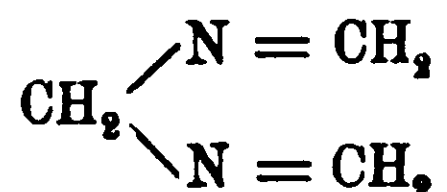
$$\begin{matrix} CH_2\diagdown & & & & & & \diagup CH_2 \\ & N - & N & = & N & - N & \\ CH_2\diagup & & \| & & \| & & \diagdown CH_2 \\ & & CH_2 & & CH_2 & & \end{matrix}$$

senza però addurre alcnn fatto che la potesse giustificare.

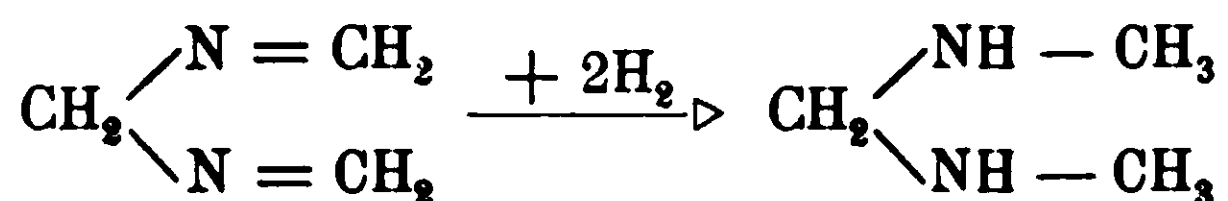
([1]) Ann. 272-271.

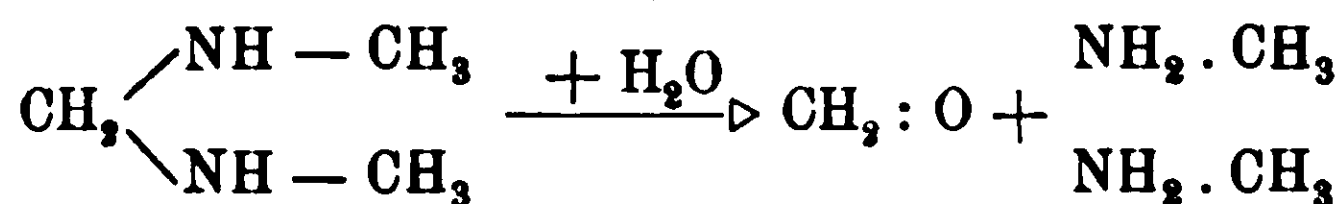
([2]) Journ. prakt. Chem. (2), t. 46, p. 1-20.
Bull. X (3), 31.

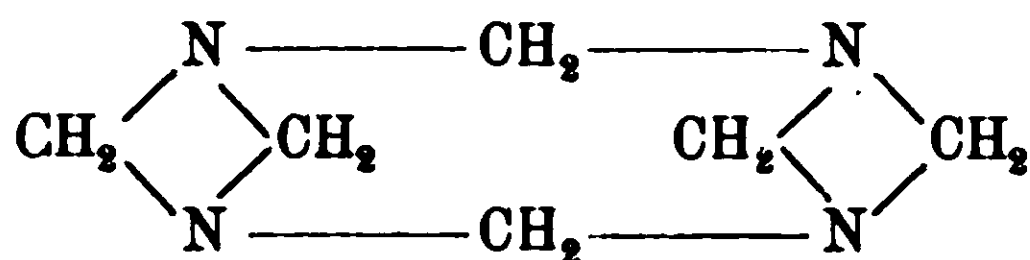
Trillat e Fayollat [1] studiando l'azione dell'idrogeno allo stato nascente (acido cloridrico e polvere di zinco) sulla base, rinvennero come prodotto esclusivo della riduzione la metil-ammina, e ammisero:

1. Che la base fosse da considerarsi come dimetilen-diammin-metano:

$$CH_2\begin{cases} N = CH_2 \\ N = CH_2 \end{cases}$$

2. Che per azione dell'acido cloridrico e della polvere di zinco dapprima dovesse aver luogo l'addizione di due molecole d'idrogeno e la susseguente trasformazione nel dimetil-diammin-metano:

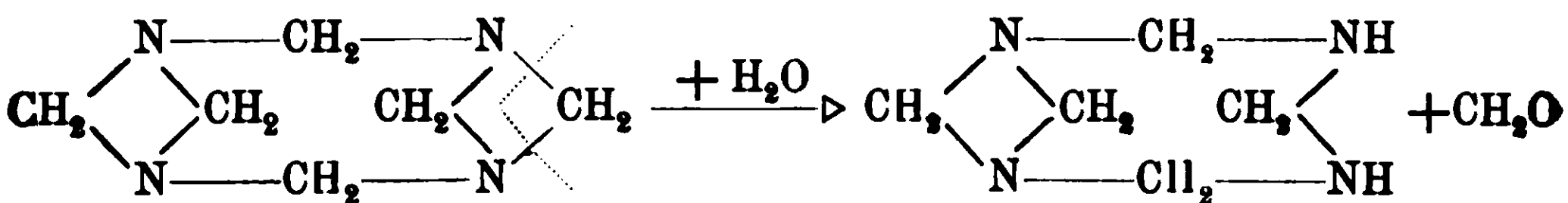
$$CH_2\begin{cases} N = CH_2 \\ N = CH_2 \end{cases} \xrightarrow{+ 2H_2} CH_2\begin{cases} NH - CH_3 \\ NH - CH_3 \end{cases}$$

il quale in seguito assumesse gli elementi di una molecola d'acqua e si scindesse in aldeide formica e metil-ammina:

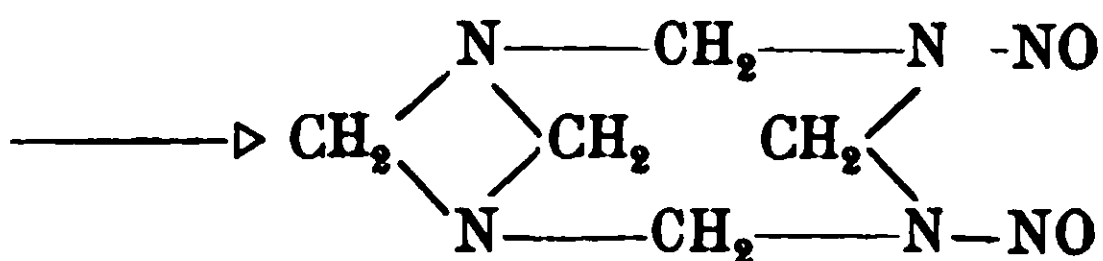
$$CH_2\begin{cases} NH - CH_3 \\ NH - CH_3 \end{cases} \xrightarrow{+ H_2O} CH_2 : O + \begin{matrix} NH_2 . CH_3 \\ NH_2 . CH_3 \end{matrix}$$

Delépine [2] però non fu d'accordo con Trillat e Fayollat non solo per la semplicazione della formola, in quanto che potè riconfermare i risultati di Tollens e Moscatos [3], ma anche per i prodotti di riduzione; dappoichè non gli fu dato di rinvenire alcuna traccia di metil-ammina e dovette invece constatare l'esclusiva formazione della trimetil-ammina. Propose quindi quest'altra formola di costituzione:

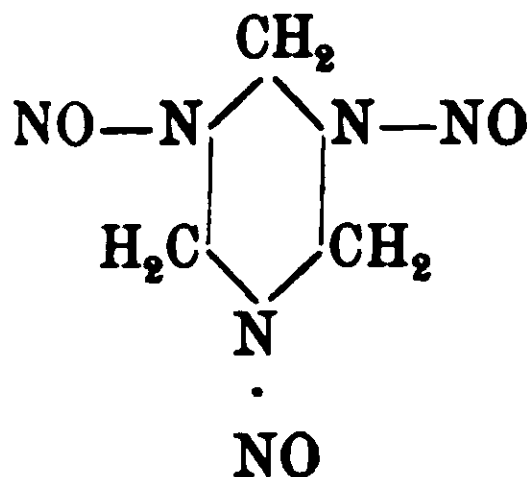
$$\begin{matrix} & N & \text{———} & CH_2 & \text{———} & N & \\ CH_2\langle & & \rangle CH_2 & & CH_2\langle & & \rangle CH_2 \\ & N & \text{———} & CH_2 & \text{———} & N & \end{matrix}$$

(1) Bull. XI, 22.
(2) Bull. XIII, 128.
(3) Ber. XVII, 653.

la quale spiegava la genesi della trimetil-ammina per azione dell'idrogeno allo stato nascente, e serviva ad apportar luce al modo di formazione della dinitroso-pentametilen-tetrammina ottenùta da Peter Griess e G. Harrow [1] trattando la soluzione acquosa della esametilen-tetrammina, acidificata con acido nitrico, con una piccola quantità di nitrato sodico.

Secondo Delépine questo nitroso-derivato si formerebbe in seguito ad una parziale idratazione della base:

```
    N——CH₂——N                     N——CH₂——NH
   /  \     /  \                  /  \     /
CH₂    CH₂ CH₂   CH₂  + H₂O ▷  CH₂   CH₂ CH₂       + CH₂O
   \  /     \  /                  \  /     \
    N——CH₂——N                     N——CH₂——NH
```

e successiva nitrosizzazione:

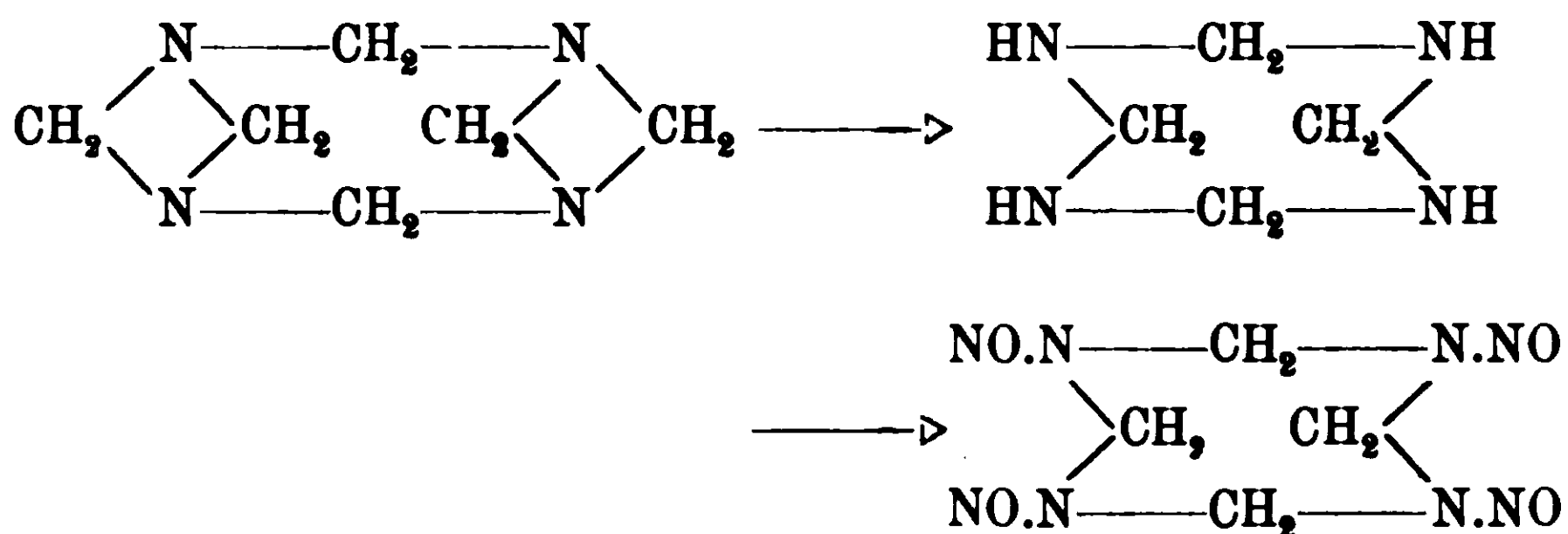
```
            N——CH₂——N -NO
           /  \     /
——▷    CH₂    CH₂ CH₂
           \  /     \
            N——CH₂——N—NO
```

In quanto poi alla trinitroso-trimetilen-triammina, scoperta da F. Meyer [2], per azione d'un eccesso di nitrito sodico sulla base; il Delépine non crede che le si debba attribuire la formola proposta dallo stesso Meyer:

```
          CH₂
NO—N   /     \   N—NO
    |         |
   H₂C        CH₂
       \     /
          N
          ·
          NO
```

ma opina che debba considerarsi come una tetrametilen-tetranitoso-tetrammina, dappoichè in questa reazione un metilene verrebbe sostituito da due NO; e spiegherebbe la genesi di questo presunto

(1) Ber. XXI, 2737.
(2) Berr. XXI, 2888.

tetra-nitroso-derivato ammettendo una più profonda idratazione, cioè :

$$\left(CH_2\langle\begin{matrix} N - CH_2 - N \\ N - CH_2 - N \end{matrix}\rangle CH_2 \quad CH_2\langle\begin{matrix} \\ \end{matrix}\rangle CH_2\right) \longrightarrow \begin{matrix} HN - CH_2 - NH \\ \rangle CH_2 \quad CH_2\langle \\ HN - CH_2 - NH \end{matrix}$$

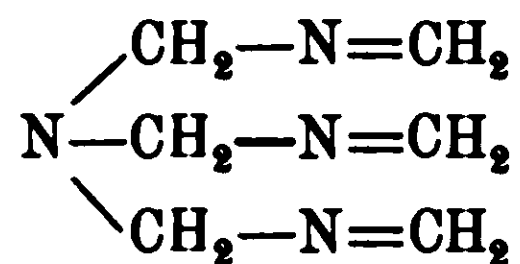
$$\longrightarrow \begin{matrix} NO.N - CH_2 - N.NO \\ \rangle CH_2 \quad CH_2\langle \\ NO.N - CH_2 - N.NO \end{matrix}$$

Però R. Cambier e A. Brochet ([1]) ritengono che anche la formola di Delépine non possa essere accettata, inquantochè:

1. In essa trovansi quattro atomi d'azoto dello stesso valore; la qual cosa è in contradizione con l'esistenza d'un solo cloridrato, bromidrato, cloroplatinato, jodo-metilato, ecc.

2. Non presenta dei doppî legami : per cui non si potrebbe spiegare la formazione dei derivati bi- e tetra-bromurati e jodurati, non essendo possibile che solo uno o due atomi di azoto dalla forma di combinazione NX_3 passino a quella NX_5.

3. Non spiega la formazione della trinitroso-trimetilen-ammina di Meyer, e d'altra parte l'ammissione della formola $(CH_2=N-NO)_4$ richiederebbe per lo meno una verifica.

Gli autori sostengono per ciò per l'esametilen-tetrammina la seguente formola precedentemente proposta da Lösekanno ([2]):

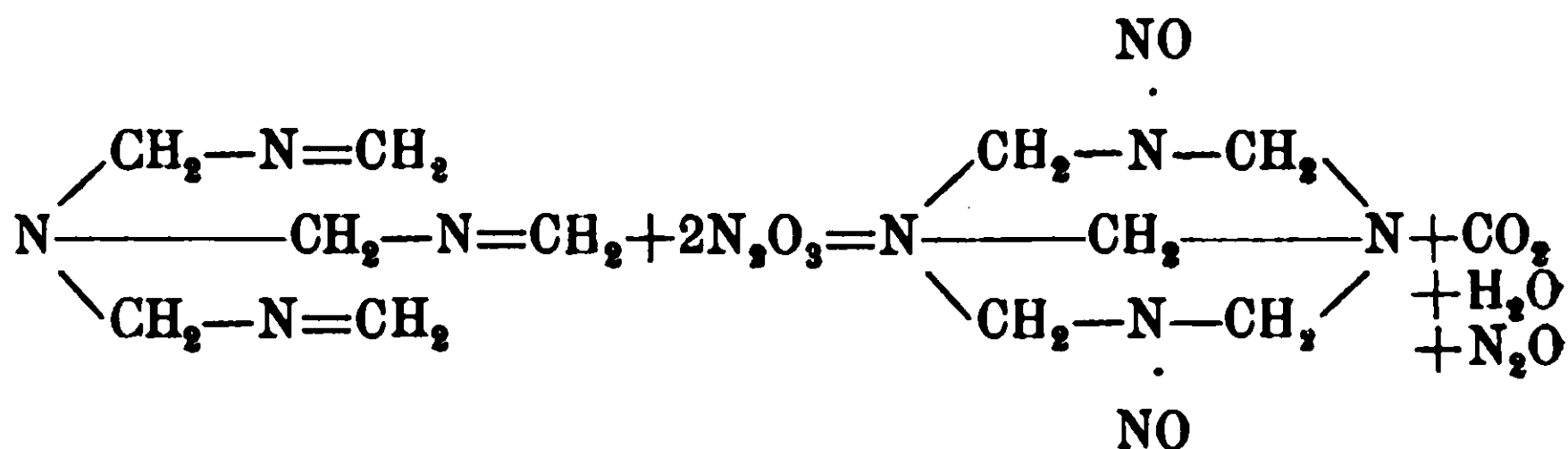
$$N \begin{cases} CH_2-N=CH_2 \\ CH_2-N=CH_2 \\ CH_2-N=CH_2 \end{cases}$$

la quale sulle altre ha il vantaggio di mettere bene in evidenza:

1. La funzione di ammina terziaria.
2. Una disuguaglianza nel valore dei quattro atomi di azoto.
3. La differenziazione di uno di essi dagli altri tre, tale da

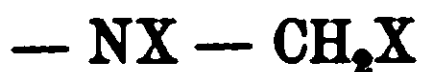
([1]) Bull. XIII, 209.
([2]) Chemiker Zeitung 1891, vol. 14.

essere sufficiente a spiegare l'esistenza d'un solo cloridrato, cloroplatinato, jodometilato ecc.

Questa formola renderebbe conto inoltre della genesi della dinitroso-pentametilen-tetrammina di Griess ed Harrow, nel seguente modo :

$$N\begin{cases} CH_2-N=CH_2 \\ \text{———}CH_2-N=CH_2 \\ CH_2-N=CH_2 \end{cases} + 2N_2O_3 = N\begin{cases} CH_2-\overset{NO}{N}-CH_2 \\ \text{———}CH_2\text{———} \\ CH_2-\underset{NO}{N}-CH_2 \end{cases}N + CO_2 + H_2O + N_2O$$

e spiegherebbe pure il passaggio di questo dinitroso-derivato alla trinitroso-trimetilen-triammina, passaggio, che, secondo gli autori, si dovrebbe effettuare per mezzo d'un analogo meccanismo e condurre egualmente alla formola proposta dallo stesso Meyer.

Alla obbiezione che si potrebbe fare a questa formola di costituzione, quella cioè di prevedere l'esistenza dei derivati esa-alogenati ignoti, nel mentre che sono noti solo quelli di- e tetra-alogenati, fanno tener presente che in questi prodotti di addizione si contengono gli aggruppamenti

$$-NX-CH_2X$$

i quali, per la loro estrema instabilità, non faranno sembrare strano il fatto che i termini tetra-alogenati siano prodotti limiti di addizione.

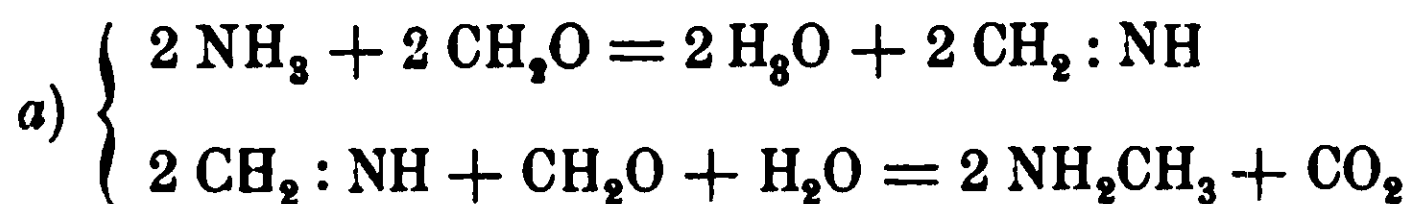
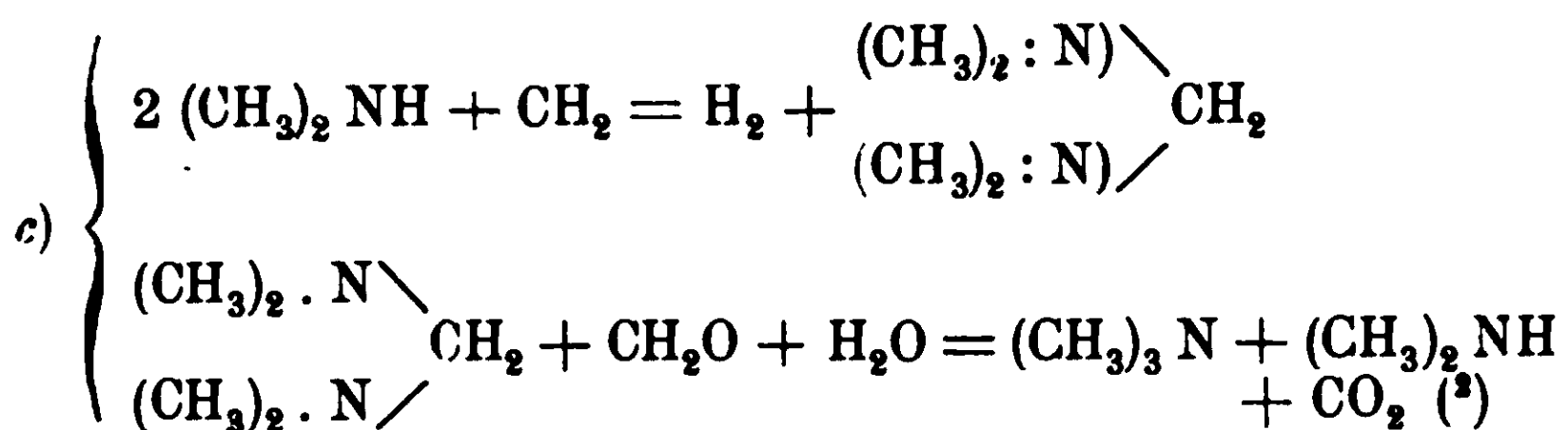
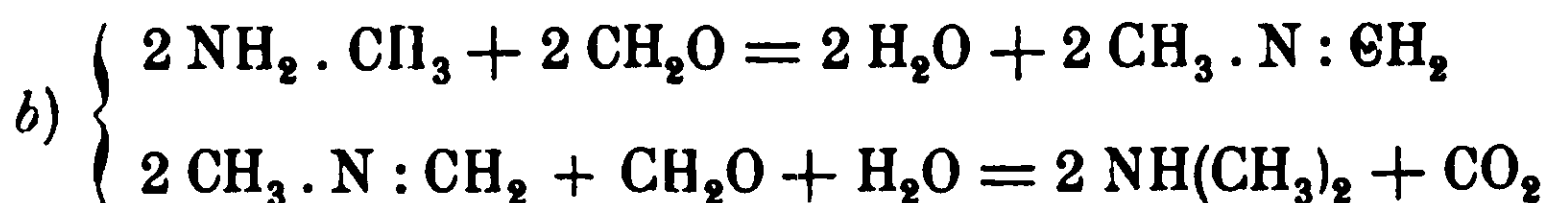
Però non credono gli autori che si possa dedurre la formola di costituzione della base dallo studio delle ammine alifatiche che si generano quando la si sottopone all'azione degli acidi : in quanto che l'effetto di questi è di decomporla nell'aldeide formica e nell'ammoniaca; e credono che solo ulteriormente si generano le ammine, in seguito a reazioni secondarie. Tanto meno credono di accordare il dovuto valore all'azione degl'idrogenanti, dappoichè avvenendo la riduzione solo in soluzione acida, si deve attribuire solamente all'acido la decomposizione e non mai all'idrogeno allo stato nascente. Ed a corroborare il loro asserto allegano l'espe-

rienza di J. Plöchl [1], il quale, scaldando il solfato di ammonico (gr. 10) con una soluzione di formaldeide al 16 % (150 gr.) per circa 50 ore, osserva uno sviluppo regolare di anidride carbonica e constata la formazione del solfato di trimetil-ammina accanto ad una piccola quantità di solfato di formodimetil-ammina. È naturale che in questo caso la formaldeide spieghi un' azione riducente in questo senso:

$$a) \left\{ \begin{array}{l} 2\,NH_3 + 2\,CH_2O = 2\,H_2O + 2\,CH_2:NH \\ 2\,CH_2:NH + CH_2O + H_2O = 2\,NH_2CH_3 + CO_2 \end{array} \right.$$

e successivamente:

$$b) \left\{ \begin{array}{l} 2\,NH_2\,.\,CH_3 + 2\,CH_2O = 2\,H_2O + 2\,CH_3\,.\,N:CH_2 \\ 2\,CH_3\,.\,N:CH_2 + CH_2O + H_2O = 2\,NH(CH_3)_2 + CO_2 \end{array} \right.$$

$$c) \left\{ \begin{array}{l} 2\,(CH_3)_2\,NH + CH_2 = H_2 + \begin{array}{l} (CH_3)_2:N)\diagdown \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ (CH_3)_2:N)\diagup \end{array} \\ \begin{array}{l} (CH_3)_2\,.\,N\diagdown \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ (CH_3)_2\,.\,N\diagup \end{array} + CH_2O + H_2O = (CH_3)_3\,N + (CH_3)_2\,NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + CO_2 \end{array} \right.$$ [2]

Però l'autore confessa che adoperando una quantità insufficiente di formaldeide, o interrompendo l'operazione, solo qualche volta riuscì a constatare la presenza del formo-composto della metilammina, ed anche riuscendovi, gli era difficile isolare la base allo stato puro. Prescinde del resto da tutto l'andamento della reazione ed estendendo le esperienze di S. Kolotow [3], dimostra lo sviluppo

[1] Ber. XXI, 2117.

[2] Plöchi rappresenta la genesi della trimetil-ammina coi seguenti schemi inesatti, non senza far notare che i formo-composti corrispondenti alla mono- e dimetil-ammina sono da considerarsi come prodotti intermedi:

1) $SO_4(NH_4)_2 + 3\,CH_2O = SO_4(NH_3\,.\,CH_3)_2 + CO_2$

2) $SO_4(NH_3\,.\,CH_3)_2 + 3\,CH_2O = SO_4[NH_2(CH_3)_2]_2 + CO_2$

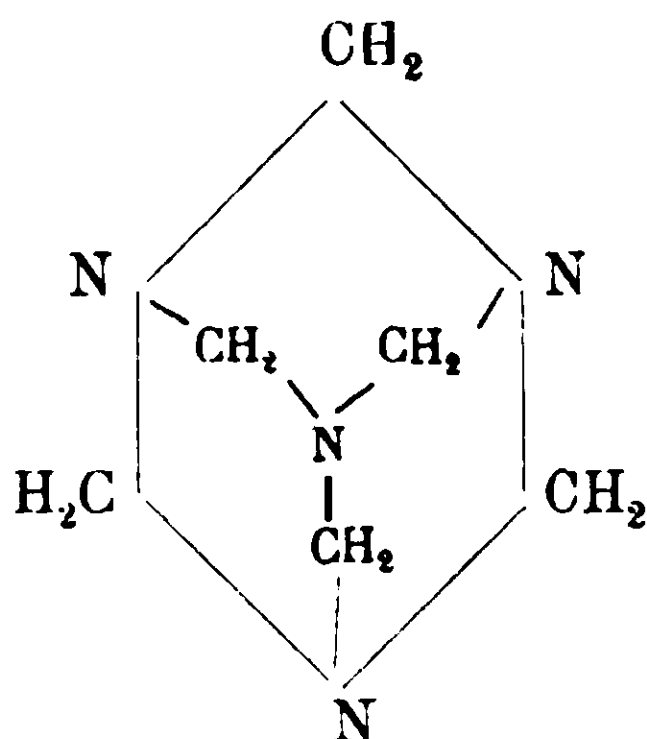
3) $SO_4[NH_2(CH_3)_2]_2 + 3\,CH_2O = SO_4[NH(CH_3)_3]_2 + CO_2$

[3] Ber. XVIII, ref. 611.
Journ. d. russ. phys-chem. Gesellsch. 1885 (I) 229-250.

d'anidride carbonica col cloridrato di mono- e dimetil-ammina, ed il fatto, già noto, che la trimetil-ammiua rimane inalterata in presenza della formaldeide.

Ed in conferma di questi fatti Cambier e Brochet ([1]) intraprendono una serie di esperienze d'ordine analitico, dalle quali concludono che occorre studiare l'azione dell' aldeide formica, p. es. sul cloridrato dell' etil-ammina per arrivare dapprima alla metil-etil-ammina e poscia alla dimetil-etil-ammina ([2]); e, rilevando alcune relazioni tra le basi metileniche ed i composti dell'acido isocianurico, insistono nell'accordare alla formola di Lösekann la loro preferenza per quella somma di caratteri sopra esposti.

Duden e Scharff ([3]) riprendono invece lo studio dei nitroso-derivati dell' esametilenammina e dal risultato delle loro esperienze credono potere proporre la seguente formola di struttura:

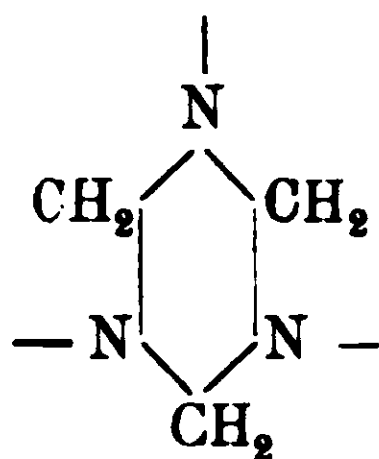
```
                 CH2
               /     \
            N /       \ N
             |\CH2  CH2/|
             |   \ /    |
             |    N     |
         H2C |    |     | CH2
              \  CH2   /
               \  |   /
                \ |  /
                  N
```

rappresentabile nello spazio con un tetraedro regolare dove gli spigoli di ciascuna faccia conterrebbero l'aggruppamento:

([1]) Bull. XIII, 392. — Gli autori scaldano a 100-120° la soluzione acida dell' esametilenammina in tubi chiusi, constatano lo sviluppo dell' anidride carbonica ed affermano che la trasformazione sia quantitativa secondo la seguente equazione:

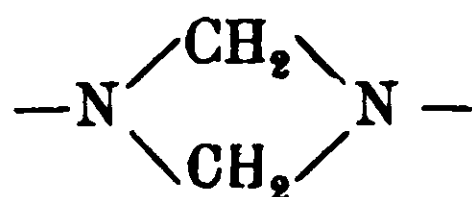
$$C_6H_{12}N_4 + 4\,HCl + 4\,H_2O = 4\,NH_2 . CH_3 . HCl + 2\,CO_2$$

([2]) Il Kolotow ha dimostrato (Ber. XVIII. ref. 612) che con la etil-ammina la reazione procede in modo da generare la metilen-etil-ammina-$CH_2N—C_2H_5$ e con la dietil-ammina il prodotto $CH_2\!\begin{smallmatrix}\diagup N(C_2H_5)_2\\ \diagdown N(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}$, metileu-tetraetil-ammina.

([3]) Ann. 288-218.

$$
\begin{array}{c}
| \\
N \\
CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_2 \\
| \qquad | \\
-N \quad N- \\
\diagdown \diagup \\
CH_2
\end{array}
$$

Cosicchè l'anello della trimetilen-triammina sarebbe contenuta quattro volte nella molecola e tre termini di esso sarebbero comuni a due anelli contigui.

Questa formola quindi esclude la presenza dell'anello

$$
-N \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array} N -
$$

e dell'aggruppamento $-CH_2-N=CH_2$, e induce gli autori a pensare che per azione della formaldeide sull'ammoniaca si generi dapprima la trimetilen-triammina, dove i tre atomi d'azoto hanno lo stesso valore; e poscia, probabilmente, la formaldeide reagendo fin da principio su tutte e tre conduca alla suddetta formola di struttura.

Anche le proprietà fisiche della base del resto, secondo gli autori, concludono per una orientazione simmetrica della molecola: infatti sublima inalterata e presenta una spiccata tendenza a cristallizzare.

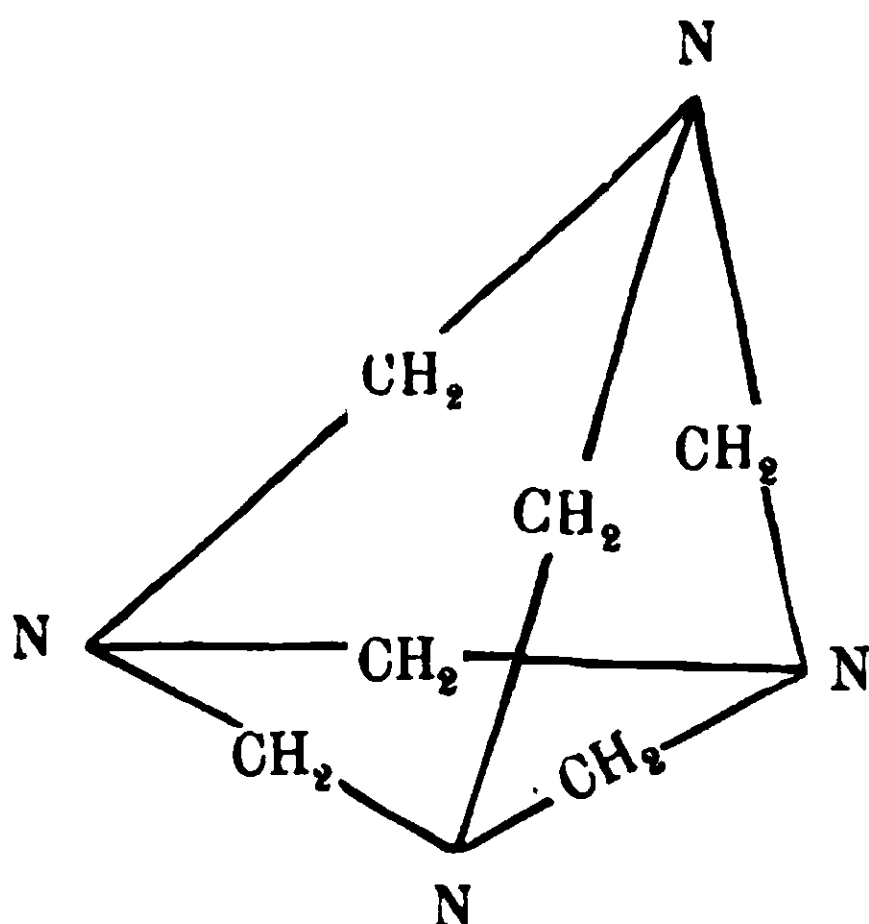
Rappresentano perfino in prospettiva la molecola della base ammettendo che gli atomi di azoto occupino i quattro vertici ed i metileni i punti mediani dei sei spigoli del tetraedro regolare:

N

CH₂ CH₂ CH₂

N CH₂ N

CH₂ CH₂

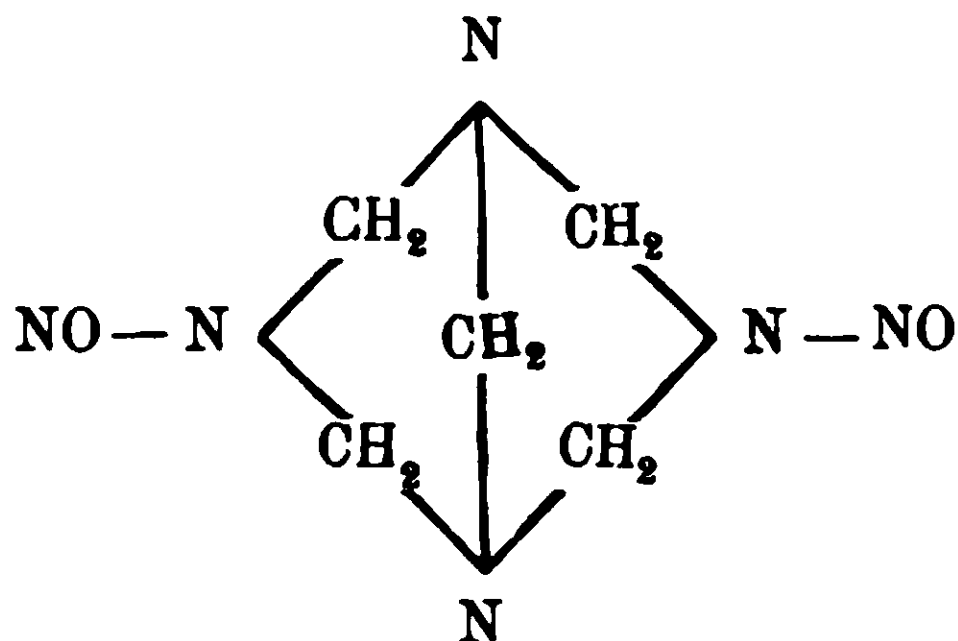
N

Relativamente alla genesi del dinitroso-composto, al primo prodotto, cioè, dell'azione dell' acido nitroso, ammettono una decomposizione tale da pervenire alla seguente struttura :

N

CH_2 CH_2

NO — N CH_2 N — NO

CH_2 CH_2

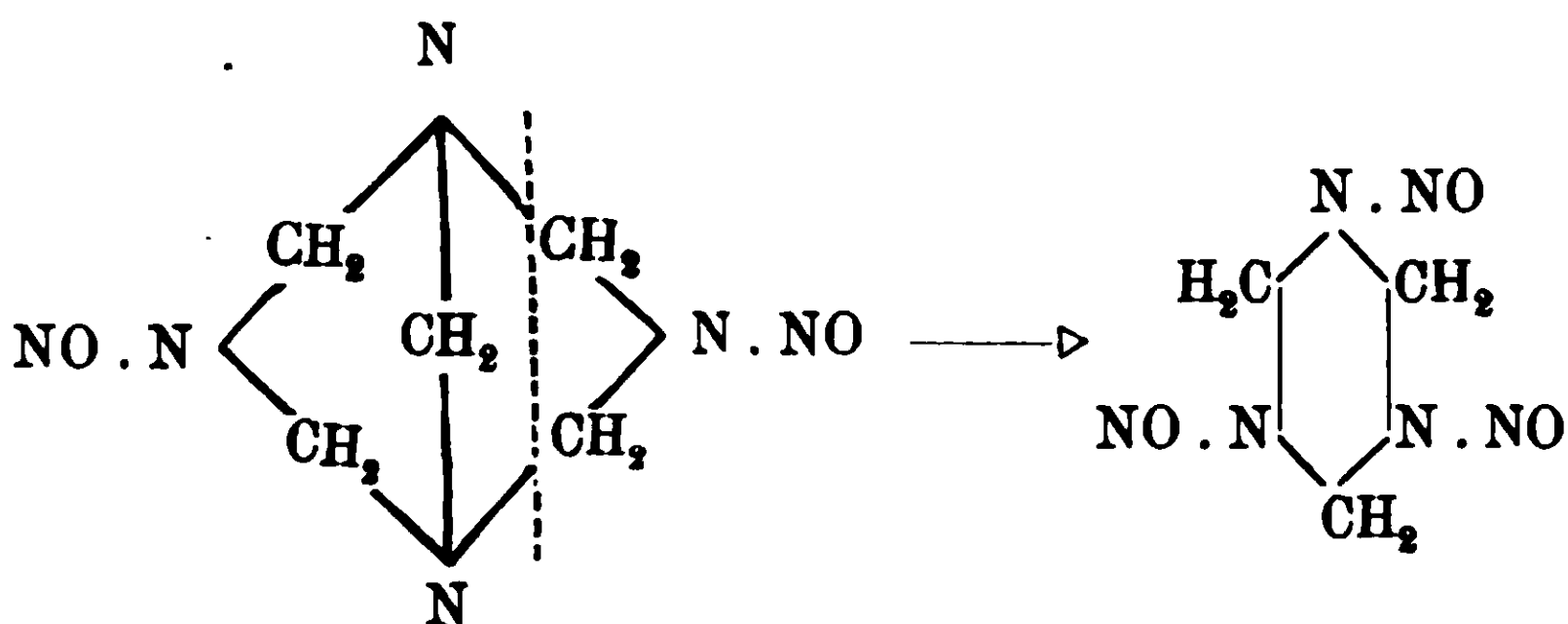
N

Questo poi allo stato nascente, in presenza d'un eccesso di acido nitroso, subirebbe una ulteriore decomposizione e si trasformerebbe nella trinitroso-trimetilen-ammina :

N

CH_2 CH_2 N . NO

NO . N CH_2 N . NO ——▷ H_2C CH_2

CH_2 CH_2 NO . N N . NO

N CH_2

Prescindendo dall' attendibilità di queste vedute, un solo fatto assume importanza, quello che permise agli autori l'elegante preparazione dell' idrazina, fondata sulla decomposizione per mezzo degli acidi minerali diluiti, o dell'acido acetico, tanto della diammido-pentametilen-tetrammina, quanto della triammido-trimetilen-triammina.

Frattanto in quanto alla genesi della dinitroso-pentametilen-tetrammina nessuno potrà mettere in dubbio che realmente sia un derivato dell' esametilen-ammina ; ma per la trinitroso-trimetilen-triammina vorremmo fare osservare che date le condizioni in cui si fa effettuare la reazione, per l' azione cumulativa degli acidi cloridrico e nitroso, la base probabilmente subisce dapprima la decomposizione idrolitica e poscia genera la metilen-ammina, la quale in presenza dell'acido nitroso, conduce alla nitroso-metilen-

ammina $CH_2 : N . NO$. Sarebbe questa che polimerizzandosi, condurrebbe, nell'atto in cui si genera, al trimero $(CH_2 : N . NO)_3$, comportandosi in modo perfettamente analogo, ad esempio, alla formaldossima $CH_2 : N . OH$ (1) ed alla metil-metilen-ammina $CH_2 : N . CH_3$ (2) le quali, com'è noto, si trimerizzano con la più grande facilità.

Il volere ammettere, come fanno Dudeu e Scharff che il trinitroso-composto si origini dalla dinitroso-pentametilen-ammina, ci sembra una semplice interpretazione senza però la corroborazione d'alcun fatto sperimentale; interpretazione che verrebbe a contradire l'affermazione di F. Meyer, il quale alla fine della sua memoria tiene a fare rilevare che il dinitroso-composto, una volta formatosi, in presenza d'un eccesso d'acido nitroso, non subisce alcuna ulteriore trasformazione, e se trinitroso-composto si genera, questo devesi all'azione diretta dell'acido nitroso su altra quantità di esametilen-ammina (3).

D'altra parte il volere infirmare le esperienze di Trillat e di Delépine solo perchè la reazione di Plöchl conduca quasi agli stessi risultati, ci è sembrato un modo di ragionare unilaterale, perdendo di mira la vera interpretazione dell'andamento della reazione.

Ecco perchè ci siamo prefissi per ora lo studio dell'idrogenazione dell'esametilen-ammina; e nostro precipuo scopo è stato:

1. Vedere se durante la riduzione si effettua la reazione di Plöchl.

2. Quali sono realmente i prodotti della riduzione.

Parte sperimentale.

Per preparare l'esametilen-tetrammina si trattarono ogni volta gr. 30 di triossimetilene con una soluzione concentrata di ammoniaca. La reazione si effettuò con copioso spumeggiamento e molto sviluppo di calore. Quando tutto il triossimetileno si fu sciolto, si pose la soluzione ad evaporare su b. m., curando di aggiungere

(1) R. Schölf. Ber. XXIV, 576.
(2) L. Benry. Bull. de l'Acad. royale de Belgique, t. 26, p. 200 e t. 29, p. 23.
(3) Ber. XXI, 2889.

di tempo in tempo dell'ammoniaca onde mantenere costantemente alcalino il liquido, come consiglia pure A. Wohl [1]. Si evaporò sino a consistenza sciropposa e si trattò con alcool assoluto bollente: da questo col raffreddamento si separò in grossi cristalli la base che ricristallizzata nell'alcool si ebbe sempre chimicamente pura, come potemmo constatare con l'analisi elementare.

Crediamo questo metodo il migliore non solo perchè spicciativo, ma anche perchè permette un rendimento del 70 per cento.

In tutte le nostre esperienze abbiamo sempre fatto uso del prodotto puro.

Relativamente alla riduzione abbiamo creduto necessario metterne dapprima nelle dovute condizioni onde potere constatare se durante la reazione in seno ad un liquido acido si verificasse la reazione di Plöchl, se, cioè, si potesse accertare lo sviluppo dell'anidride carbonica, che ne costituisce l'indice caratteristico.

A tal fine adoperammo tre palloncini ciascuno munito di apposito turacciolo attraversato da un tubo di sviluppo piegato due volte ad angolo retto, con l'estremità immersa in una soluzione limpida d'idrato baritico.

Nel primo si contenevano gr. 2 di base sciolta in 50 cm.^{3} di acido acetico al 95 $^0/_0$;

nel secondo la stessa soluzione addizionata di gr. 10 di zinco in polvere;

nel terzo gr. 2 di base sciolta in 50 cm.^{3} di acido cloridrico diluito.

Tutti e tre i palloncini si mantennero per due giorni a temperatura ordinaria (in media 25) e in nessuno dei tre si potè osservare lo sviluppo di anidride carbonica.

Si credette opportuno allora di spingere la reazione nei tre saggi suddetti riscaldando su b. m. a circa 60^0, curando di aggiungere di tempo in tempo nel secondo palloncino della polvere di zinco. Anche in questo caso dopo due giorni di riscaldamento non si osservò il più piccolo sviluppo di anidride carbonica.

In queste condizioni quindi la reazione di Plöchl non si avvera. Si aumentò allora la quantità della base sino a 5 grammi, e si ebbe lo stesso risultato negativo; si aggiunse una quantità mag-

(1) Ber. XIX, 1842.

giore di acido cloridrico e di polvere di zinco, e si prolungò il riscaldamento: anche in queste condizioni però per tutta la durata dell'idrogenazione non ci fu dato osservare lo sviluppo di anidride carbonica.

Si procedette in questa guisa alla riduzione di cinquanta grammi di esametilentetrammina. Il prodotto della riduzione, reso alcalino con un eccesso d' idrato potassico, fu sottoposto alla distillazione in corrente rapida d' aria, raccogliendo i prodotti volatili in una soluzione d'acido cloridrico.

Questa fu evaporata su b. m. sino a secchezza, ed il residuo, seccato a 110^0, trattato reiterate volte con alcool assoluto per sciogliere i cloridrati delle ammine e lasciare indietro il cloruro d'ammonio, generatosi durante la decomposizione idrolitica dell'esametilen-tetrammina.

Dalla distillazione dell'alcool si ebbe un residuo bianco, cristallino, deliquescente, che abbiamo studiato col preconcetto di saperlo costituito da una miscela di cloridrati di monometil-, dimetil- e trimetil-ammina, seguendo per la loro separazione un metodo sistematico rigoroso.

Abbiamo creduto più conveniente avvalerci del metodo di Hofmann modificato da M. E. Duvillier ([1]) basato sulla proprietà del solfato di mono-metil-ammina di essere insolubile nell'alcool assoluto bollente.

A tal fine i cloridrati furono decomposti cou idrato sodico, si raccolsero le basi nell'acqua e si saturò la soluzione con la quantità voluta di acido solforico.

I solfati, ricavati dalla evaporazione, seccati a 110^0, furono trattati reiterate volte con alcool assoluto bollente, il quale scioglie il solfato di dimetil- e trimetil-ammina e lascia indietro quello dell' ammina primaria insieme a quel poco di solfato d' ammonio proveniente dal cloruro.

Solfati solubili nell' alcool. I solfati solubili nell' alcool assoluto bollente dovrebbero essere, come s' è detto, quelli di dimetil-ammina e di trimetil-ammina. Per effettuarne la separazione, si distillò tutto l'alcool, ed il residuo sciropposo, con l' odore caratteristico della trimetil-ammina, fu decomposto con idrato potassico,

([1]) Ann. de Chemye et de Physique (5) (1881) 289.

e le basi, previamente seccate, facendole passare per un tubo ad U pieno d'idrato potassico fuso da recente, si raccolsero nell' alcool assoluto.

La soluzione alcoolica, titolata con una soluzione di acido cloridrico $\frac{N}{10}$, si versò a poco alla volta nella quantità calcolata di etere ossalico raffreddato con ghiaccio, e la miscela fu lasciata per un giorno in digestione in sito fresco; si distillò poscia l' alcool raccogliendolo in una soluzione d'acido cloridrico.

Nel caso della presenza delle basi secondaria e terziaria, si sarebbe dovuto formare, com'è noto, l'etere dimetil-ossammico

$$(CH_3)_2N . CO - CO . OC_2H_5 ,$$

che in queste condizioni dovrebbe rimanere come residuo nel palloncino, e la trimetil-ammina sarebbe dovuta passare insieme coll'alcool nella porzione distillata.

Essendo di somma importanza la constatazione della presenza o dell'assenza dell'etere dimetil-ossammico, si sottopose all'analisi il piccolo residno liquido rimasto dalla completa distillazione dell'alcool. Questo residuo giallastro presentava l'odore caratteristico dell'ossalato di etile.

Prima però di procedere alla decomposizione con idrato potassico di quest'etere, per rigenerare la dimetil-ammina, qualora fosse stata presente, era necessario eliminare quella piccola quantità di dimetil-ossammide che sovente si rinviene per la proprietà che possiede il solfato di mono-metil-ammina di essere un po' solubile nell'alcool assoluto bollente.

A tal fine il residuo liquido suddetto, riscaldato a 50^0 con circa cinquanta volte il suo volume di acqua, sino a completa soluzione, fu addizionato d'acqua di calce sino a reazione leggermente alcalina. Così facendo, i due eteri si sarebbero saponificati dando il monometil-ossammato di calcio, poco solubile nell' acqua, e il dimetil-ossammato di calcio, solubilissimo nello stesso solvente. Per cui si concentrò il liquido finchè si depositò quasi tutto il monometil-ossammato di calcio, e, ridotto, previa filtrazione, a piccolissimo volume, si addizionò d'un eguale volume di alcool; si lasciò in riposo per un giorno e si eliminarono le ultime tracce del sale

suddetto che si erano separate. Si evaporò allora completamente l'alcool e *non rimase alcun residuo.*

Questo si sarebbe dovuto avere nel caso della presenza del dimetil-ossammato di calcio.

Quindi siamo autorizzati ad *escludere la presenza* della *dimetil-ammina.*

Quest'operazione fu ripetuta adoperando il prodotto di riduzione di rilevanti quantità di esametilen-tetrammina e siamo pervenuti sempre all'identico risultato.

Trimetil-ammina. La soluzione alcoolica distillata e raccolta sull'acido cloridrico, come precedentemente è stato detto, evaporata su b. m., lasciò un residuo bianco; cristallino solubilissimo nell'acqua. Per scacciare completamente le ultime tracce d'acido cloridrico, si aggiungeva dell'acqua distillata e si rievaporava a secchezza. La soluzione di questo cloridrato, trattata con cloruro platinico, diede luogo ad un abbondante precipitato color arancio, caratteristico del cloro-platinato di trimetil-ammina.

Lavato con alcool diluito e seccato a 100°, diede all'analisi il seguente risultato :

Gr. 0,9381 di cloroplatinato, calcinati lasciarono gr. 0,3470 di platino.

Donde per cento :

Calcolaio per $[N(CH_3)_3 . HCl]_2PtCl_4$.	36,91
Trovato	36,98

Per cui la base sottoposta all'analisi è la *trimetil-ammina.*

Monometil-ammina. Il solfato insolubile nell'alcool assoluto, ottenuto nel modo anzidetto, è costituito da una miscela di solfato di monometil-ammina e di solfato di ammonio. La presenza di questa base fu messa in evidenza tanto colla reazione isonitrilica, quanto col reattivo di Dragendorff; ma per la determinazione quantitativa bisognò anzitutto fare la separazione dell'ammoniaca. A tal fine si decompose la miscela con idrato potassico e si raccolse il prodotto della distillazione nell'acido cloridrico.

I cloridrati, così ottenuti, evaporati a secco su b. m. e seccati a 110°, furono trattati con alcool assoluto, il quale, come è noto, scioglie solamente il cloridrato della mono-metil-ammina.

Evaporato l'alcool, si trattò di nuovo il residuo con alcool assoluto per eliminare l' eventuale presenza delle ultime tracce di cloruro d'ammonio. Rievaporato l'alcool, si trattò la soluzione acquosa del residuo con cloruro platiuico: le larghe pagliette lucenti, color giallo-oro, separatesi dopo alcuni minuti, lavate con alcool assoluto e seccate a 100°, diedero all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,7124 di cioroplatinato diedero per calcinazione gr. 0,296 di platino.

Donde per cento:

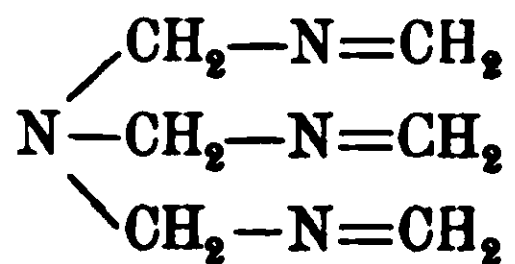
Calcolato per $(NH_2 . CH_3 . HCl)_3PtCl_4$	41.25
Trovato	41,55

Onde la base analizzata è la *mono-metil-ammina.*

Dai risultati esposti possiamo quindi inferire che per idrogenazione dell' esametilen-tetrammina non si genera la sola mono-metil-ammina, come asserisce il Trillat, nè la sola trimetil-ammina, come afferma il Delépine; ma una miscela di mono-metil- e trimetil-ammina.

Che la genesi di queste due basi sia dovuta all'azione dell'idrogeno allo stato nascente e non alla reazione di Plöchl, come sostengono Cambier e Brochet, è stato provato; dappoichè durante la riduzione della base non si ebbe sviluppo alcuno di anidride carbonica, la quale, lo ripetiamo, deve considerarsi come indice dell' azione dell' aldeide formica sui sali ammoniacali; nè si potè mai rinvenire alcuna traccia di dimetil-ammina che si sarebbe dovuto trovare nel caso della effettuazione della detta reazione di Plöchl.

Or fra tutte le formolo di struttura fin qui proposte, sòlo quella di Lösekann

$$N\begin{cases} CH_2-N=CH_2 \\ CH_2-N=CH_2 \\ CH_2-N=CH_2 \end{cases}$$

spiega il comportamento della base in presenza dell'idrogeno allo stato nascente, e, come del resto sostengono Cambier e Brochet, è l' unica che possa rispondere alle principali proprietà di questo corpo.

Istituto chimico della R. Università. Catania.

Sull' azione riduttrice dei batteri denitrificanti;

nota di G. AMPOLA e C. ULPIANI.

(*Giunta il 29 gennaio 1899*)

A complemento dei nostri studi sulla denitrificazione raccogliamo in questa memoria alcune ricerche iustituite da noi da un punto di vista puramente chimico per determinare, se l'attività fermentativa dei batteri denitrificanti si limita a ridurre solamente i nitrati di potassio e di sodio o si estende anche agli altri nitrati alcalini o in genere a tutti i nitrati inorganici, se i nitrati delle basi organiche e dei derivati alcoolici e i nitro-derivati subiscono il medesimo processo di demolizione e, in linea più generale, se nel campo dell'azoto e anche al di fuori di questo campo esistono aggruppamenti atomici ossigenati capaci di cedere il loro ossigeno all' avidità di questi microrganismi. Ogni tipo di fermentazione è legato a determinate sostanze fermentiscibili e solo allora una fermentazione avrà i caratteri di un fenomeno scientificamente analizzabile, quando si diano limiti precisi alla sfera d' azione di un dato movimento fermentativo. I rapporti, che passano fra la configurazione chimica delle sostanze fermentate e gli agenti della fermentazione, posti in rilievo da Fischer (1) per i lieviti, da Winther (2) per le muffe debbono essere anche ricercati nelle fermentazioni schizomicetiche. Per non uscire dal nostro campo citiamo qui la bella osservazione di Beiyerinck (3) a proposito del B. desulfuricans, che mentre riduce i solfati ad idrogeno solforato non produce la menoma riduzione dei nitrati, benchè il potere di ridurre i nitrati a nitriti sia molto diffuso nei batteri e forse va considerato come una delle funzioni generali del protoplasma. Noi dimostreremo, che i batteri denitrificanti, che pure riducono i nitrati ad azoto libero, lasciano i solfati inalterati. Le due sfere d'azione delle due fermentazioni si mantengono dunque nettamente distinte: l' ossigeno dei nitrati è rispettato dal B. desulfuricans come l'ossigeno dei solfati è rispettato dal B. denitrificans: la spe-

(1) E. Fischer. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. Phys. Ch. XXVI, 60.
(2) Winther. Ber. der deut. Ch. Ges. 1895, pag. 3000.
(3) Centralblatt f. Bact. II Abteilung. I Band. N. 1.

cificità delle due fermentazioni emerge in maniera perfetta da questo confronto.

In questa direzione sono state instituite le esperienze, che seguono: esse tendono a determinare il campo, in cui s'esercita l'azione riduttrice dei batteri denitrificanti.

In primo luogo abbiamo dovuto porre una questione preliminare. I denitrificanti svolgono azoto allo stato elementare anche dalle combinazioni idrogenate dell'azoto?

Per quanto concerne l'NH^4 rimandiamo al nostro precedente lavoro sulla denitrificazione (1), dove abbiamo dimostrato, che sostituendo al nitrato di potassio il nitrato di ammonio si ritrova in qualunque periodo della denitrificazione nel liquido nutritivo costituito di glucosio, nitrato d'NH^4 e sali tutta l'ammoniaca del nitrato di ammonio impiegato.

In quanto all'idrossilamina e all'idrazina impiegando il cloridrato e il nitrato abbiamo constatato assenza di sviluppo batterico, sicchè ci siamo dispensati da analoghe ricerche sulle ossime e sugli idrazoni.

Per quanto si riferisce all'amidogene delle ammine e delle amidi noi ci siamo limitati all'asparagina, perchè in essa coesistono i due gruppi e perchè si presta ottimamente allo sviluppo dei denitrificanti.

In un palloncino della capacità di 500 cmc., montato nella maniera descritta nel lavoro sopracitato, abbiamo messa una soluzione contenente:

Asparagina	gr.	2,50
Cloruro di sodio	„	0,50
Fosfato bisodico	„	0,05
Nitrato potassico	„	0,5627

Abbiamo sterilizzato, fatto il vuoto a vapor d'acqua e innestato col B. denitrifioans V seguendo il medesimo metodo impiegato a pag. 421.

Finita la fermentazione abbiamo estratto il gas e ne abbiamo misurato l'azoto col metodo d'Hempel:

(1) Gazz. Chim., t. XXVIII, p. I, 1898.

N calcolato nei gr. 0,5627 di KNO^3	N trovato nel gas raccolto
cmc. 62,01	cmc. 59,8

Dopo estratto il gas abbiamo fatto col liquido fermentato un saggio colla difenilamioa per vedere, se vi erano ancora nitrati o nitriti. La reazione è stata negativa: la denitrificazione era stata completa. Si era sviluppato tanto azoto quanto ne era contenuto nel nitrato impiegato, dunque l'azoto del gruppo ammidico e amminico dell'asparagina non era stato ridotto allo stato elementare.

Un' altra questione preliminare abbiamo pure dovuto risolvere. Poichè solo i composti ossigenati dell'azoto possono essere denitrificati, era necessario precisare il tipo chimico di questa combinazione dell'azoto coll'ossigeno. Finora le esperienze erano state fatte solamente coi nitrati di potassio e di sodio o al più e solo qualitativamente coi nitriti di queste due basi, in ogni caso sempre col tipo salino di combinazione, tipo dissociabile in ioni, tipo elettrolita. Ora si trattava di stabilire, se il fenomeno della denitrificazione si compiesse pure nei nitrati dei radicali alcoolici, tipo non dissociabile ma saponificabile facilmente in soluzione acquosa e nei nitroderivati dei radicali alcoolici, tipo nè dissociabile, nè saponificabile.

Esperienza col nitro-metano. Per la prova dei nitro-derivati fu scelto il nitro-metano, perchè fra i nitro-derivati alifatici si prestava meglio per la sua solubilità e la sua stabilità. Ciò non ostante dovemmo persuaderci che una soluzione di nitro-metano non era sterilizzabile. Una soluzione acquosa di nitro-metano al 0,50 $^0/_0$, sterilizzata con sterilizzazione frazionata a 100^0 fu scaldata in tubo chiuso per due ore a bagno maria con una soluzione titolata di $SnCl^2$ in HCl conc. In queste condizioni la riduzione del nitroderivato nell'ammina corrispondente è completa sec.:

$$CH^3.NO^2 + 3\,SnCl^2 + 6\,HCl = CH^3.NH^2 + 3\,SnCl^4 + 2\,H^2O$$

Si versò il contenuto del tubo chiuso in un bicchiere aggiungendo tanto di una soluzione di carbonato sodico e sale di Seignette

fino a che il precipitato dapprima formato fu ridisciolto e si rititolò il $SnCl^2$ con soluzione $\frac{N}{10}$ di jodio. Così si riottenne quasi la medesima quantità di $SnCl^2$ impiegata, ossia non era avvenuta alcuna ossidazione apprezzabile del sale stannoso, perchè quasi tutto il nitro-metano era andato perduto colla sterilizzazione.

Per eseguire adunque questa esperienza dovemmo ricorrere ad un espediente, che a noi sembra raccomandabile in casi in cui debbano essere adoperate sostanze ad alta tensione di vapore. Assodammo dapprima che il contenuto della nostra boccetta di nitrometano era esente di batteri facendone con un ago di platino sterilizzato uno strisciamento in agar, strisciamento, che risultò sterile. Si pesò allora la boccetta, che conteneva il nitro-metano. Intanto il nostro solito apparecchio a vapor d'acqua era stato a metà riempito con una soluzione nutritiva d'asparagina e sali, era stato sterilizzato e vi si era fatto il vuoto col vapor d'acqua. S'immerse la punta affilata della branca esterna dell'apparecchio nella boccetta di nitro-metano facendone con precauzione aspirare un certo numero di gocce, poi per lavare il lume del tubo capillare si fece aspirare un po' d'acqua da un tubetto sterilizzato e finalmente alcune gocce di una cultura di B. denitrificans V in brodo nitrato. Si ripesò la boccetta: avevamo così introdotto gr. 0,49 di nitrometano, ossia si era fatta una soluzione di $CH^3 . NO^2$, che conteneva un peso di " NO^2 " di poco inferiore a quello contenuto nelle solite soluzioni al 0,30 $^0/_0$ di nitrato sodico.

L'apparecchio, capovolto su un bagno d'acqua fu lasciato per oltre due mesi senza che si notasse il più leggero intorbidamento e il menomo sviluppo di bollicine gazose, criteri questi, per i quali potevamo escludere in modo assoluto, che il gruppo " NO^2 " del nitro-metano possa cedere il suo ossigeno all'attività fermentativa dei batteri denitrificanti con sviluppo d'azoto.

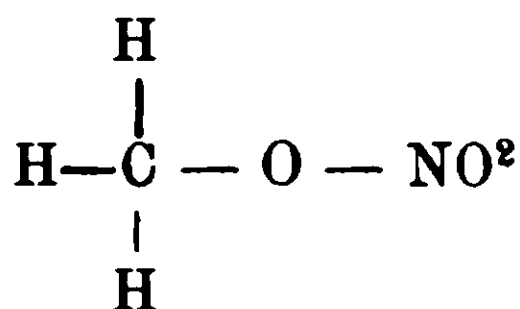
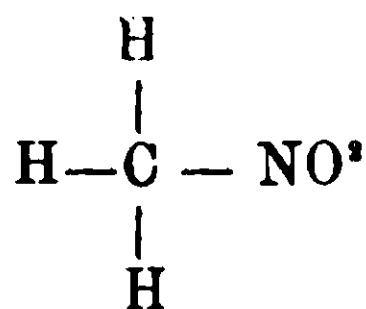
Esperienza col nitrato d'etile. Quasi contemporaneamente a questa esperienza ne istituimmo un'altra col nitrato d'etile seguendo un metodo d'innesto perfettamente identico. Furono aspirati gr. 0,84 di nitrato d'etile.

Dopo oltre una settimana incominciò la soluzione ad intorbidarsi e a mostrare alla superficie la solita spuma caratteristica della denitrificazione. Dopo un mese però la difenilammina dimostrò an-

cora la presenza dei nitrati; e ancora dopo un altro mese nel pallone lasciato aperto si constatavano tracce d'acido nitrico. La denitrificazione nel caso del nitrato d'etile avviene, ma però con estrema lentezza.

Dal confronto di questi risultati si può dedurre essere una condizione necessaria per il compiersi della denitrificazione, che il composto ossigenato dell' azoto sia dissociato in ioni nella soluzione, che sia cioè un elettrolita. Le sostanze dielettriche come i nitrocomposti non sono denitrificabili. Il comportamento degli eteri nitrici non fa che confermare questo modo di vedere: il nitrato di etile in soluzione acquosa lentamente si saponifica e allora diventa dissociabile. Mentre nel caso del nitrato di potassio la denitrificazione si produce rapida, tumultuosa, completa in due o tre giorni, nel caso del nitrato di etile incomincia dopo una settimana e non diventa completa nemmeno dopo due mesi: nel primo caso si ha nella soluzione il radicale nitrico completamente dissociato, nel secondo caso questa condizione di dissociabilità si deve formare e si forma lentamente in funzione della lenta velocità di saponificazione dell'etere. Veramente questa differenza di comportamento potrebbe spiegarsi ancora invocando il modo diverso con cui in questi composti l'azoto si lega al carbonio

$$\begin{array}{rcl} & H & \\ & | & \\ H- & C & -NO^2 \\ & | & \\ & H & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{rcl} & H & \\ & | & \\ H- & C & -O-NO^2 \\ & | & \\ & H & \end{array}$$

$$K-O-NO^2$$

direttamente cioè nel caso del nitro-derivato, per mezzo dell'ossigeno nel caso del sale e dell'etere, ma la spiegazione fisico-chimica a noi sembra più soddisfacente specialmente in vista del decorso della denitrificazione nel caso degli eteri nitrici.

È necessario ora stabilire, se tutti i radicali ossigenati dell'azoto, che rispondono alle dette condizioni fisico-chimiche, possono essere denitrificati. Le nostre ricerche rimangono così limitate ai

sali dell'acido nitrico, nitroso, iponitroso. Diciamo subito, che l'ossido e l'ossidulo di azoto, i gas della serie dell'azoto che non sono anidridi acide, non vengono ridotti ad azoto libero e rimandiamo alla nostra memoria precedente [1] per quanto concerne le difficoltà tecniche insuperabili, che si oppongono all'impiego dell'iponitrito di sodio in batteriologia, impossibilità della sterilizzazione, decomposizione rapida dell'iponitrito in soluzione e forse anche azione antisettica per tracce di argento, che rimangono nella preparazione del sale. Resta la questione del nitrito, che noi siamo costretti a svolgere con una certa larghezza per l'importanza che ha nello studio del meccanismo bio-chimico della denitrificazione e per la classificazione dei batteri denitrificanti dal punto di vista chimico.

Il primo accenno a una classificazione in questo senso fu fatto con molta chiarezza da Burri e Stutzer a proposito delle prime due specie di denitrificatori isolate, il B. denitrificans I e II. Il B. denitrificans II riduce tanto i nitrati, ehe i nitriti ad azoto libero, il I riduce solo i nitriti e non i nitrati. Perchè il B. denitrificans I possa ridurre i nitrati ha bisogno della cooperazione di un'altra specie batterica, del B. coli, che ha la facoltà di ridurre i nitrati a nitriti. Fra i due batteri si stabilisce dunque una vera simbiosi: il B. coli dal nitrato arriva al nitrito preparandolo, per modo di dire, al B. denitrificans I, il quale a sua volta lo riduce ad azoto.

Col progredire degli studi sulla denitrificazione mano mano, che s'isolavano nuove specie di denitrificatori, questo concetto si è venuto sempre più affermando. Ed ha trovato la sua espressione più concreta nel lavoro del Weissenberg [2]. Secondo questo autore i denitrificanti vanno divisi in tre gruppi: al primo appartengono numerose specie di batteri, che hanno il potere di ridurre i nitrati a nitriti come ad es. il B. coli e il B. typhi, al 2° gruppo appartiene il B. denitrificans I, che riduce ad azoto solo i nitriti, ma non attacca i nitrati, al 3° gruppo quelli, che riducono tanto i nitrati, che i nitrati. Questi due ultimi gruppi solamente entrerebbero nel dominio della vera denitrificazione, in quanto potreb

[1] Ampola e Ulpiani. Sulla denitrificazione. Gazz. Chim. Ital., t. XXVIII, part. i, 1898.
[2] Archiv für Hygiene, XXX, band. 3, pag. 874.

bero sviluppare azoto allo stato elementare, ricondurre cioè l'azoto dalle sue forme di combinazione allo stato inattivo nell'atmosfera. La riduzione dei nitrati a nitriti, funzione dei batteri del 1° gruppo, sarebbe una funzione molto diffusa in natura e forse indipendente dall'attività cellulare, nè avverrebbe, secondo dice il Weissenberg, per diretta presa dell'ossigeno da parte delle cellule. Ciò, che caratterizzerebbe essenzialmente e definirebbe la denitrificazione sarebbe la riduzione del nitrito ad azoto libero. " Tutti i denitrificanti conosciuti, dice il Gariuo [1] riassumendo le idee del Weissenberg, i quali da soli distruggono il nitrato, distruggono anche il nitrito, per cui nel feuomeno della denitrificazione l'azione specifica dei germi non deve riferirsi alla riduzione del nitrato (poichè questa proprietà è comune a moltissimi germi) ma alla riduzione del nitrito ".

Questo concetto della denitrificazione è per lo meno troppo assoluto. A noi sembra, che si sia voluto importare nel campo della denitrificazione la distinzione introdotta da Winogradski nella nitrificazione, dove veramente le nitro-monadi, che dall'ammoniaca vanno all'acido nitroso sono i veri nitrificanti in quanto portano l'azoto da uno stato di combinazione coll'idrogeno ad uno stato di combinazione coll'ossigeno, mentre i germi che pure nel terreno ossidano quest'acido nitroso formato ad acido nitrico appartengono e dal lato chimico e dal lato batteriologico ad una specie batterica assolutamente diversa. Confrontando il comportamento dei B denitrificans V e VI da noi isolati di fronte a una soluzione di glucosio all'uno per $^0/_0$, nitrito di sodio al 0,25 $^0/_0$ e sali noi abbiamo ripetutamente e costantemente osservato, che. mentre il B. denitrificans VI si sviluppa, produce schiuma e dopo pochi giorni fa scomparire dal liquido ogni menoma traccia di nitrito, il B. denitrificans V non si sviluppa, anzi sembra, che il nitrito eserciti su di esso un'azione altamente sfavorevole, per non dire antisettica, perchè passaggi di brodo nitrato e strisciamenti in agar fatti dopo tre o quattro giorni dall'innesto ci hanno sempre dimostrato, che la soluzione di nitrito innestata si era resa sterile. Abbiamo allargato queste ricerche al B. denitrificans II di Burri e Stutzer, favoritoci gentilmente dal signor Jensen, al B. denitrificans agilis

[1] Boll. della soc. medico-chir. di Pavia Seduta 2 aprile 1898.

di Ampola e Garino e al B. piocianeo, fornitoci dall'Istituto d'Igiene del prof. Celli e abbiamo constatato, che i due primi batteri distruggono il nitrito benchè con lentezza e che il B. piocianeo mostra di fronte al nitrito il medesimo contegno del B. denitrificans V.

Ripetendo l'esperienza con altri liquidi in cui al glucosio era sostituita l'asparagina o il peptone abbiamo avuto sempre il medesimo fenomeno: il B. denitrificans VI sopratutto, il II e l'agilis distruggevano il nitrito, mentre il V e il Piocianeo non producevano nessuna azione anzi ne venivano uccisi.

Con nostra sorpresa però abbiamo potuto vedere, che le cose vanno diversamente nel caso del brodo nitrito. Tubicini di brodo nitrito ($NaNO^2$ al 0,25 %) innestati col Piocianeo e col B. denitrificans V sono rimasti sterili per sette giorni. Mentre nelle prove di controllo innestate coll'agilis, II e VI la denitrificazione era al colmo, anzi per il VI era già compiuta, i tubicini del V e del piocianeo erano limpidi come al momento dell'innesto. Fu per pura combinazione, che i tubicini non furono aperti al settimo giorno per fare il saggio colla difenilammina: avremmo forse perduta la occasione di fare una osservazione, che per noi è tanto interessante. quanto imbarazzante. La mattina dopo noi trovammo alla superficie della colonna liquida del tubicino uno straterello torbido che man mano andò crescendo: nei giorni successivi l'intorbidamento si diffuse a tutta la massa del liquido e comparve la spuma caratteristica della denitrificazione. La denitrificazione s'era avviata ma procedè lentamente, sicchè dopo due mesi la difenilammina svelava ancora la presenza dei nitriti. Questa esperienza fu ripetuta parecchie volte e costantemente abbiamo trovato, che in liquidi, in cui la sostanza organica era rappresentata dal glucosio, dall'asparagina, dal peptone mai aveva luogo la denitrificazione del nitrito per opera del V e del piocianeo: nel brodo nitrito invece dopo una lunga incubazione aveva luogo una lenta ed incompleta distruzione del nitrito di sodio. Noi abbiamo subito eliminato il sospetto, che le nostre culture non fossero pure e che nel brodo si potesse stabilire una simbiosi con un batterio, che avesse il potere di ossidare i nitriti a nitrati (fermento nitrico di Winogradski coltivabile in brodo secondo Burri e Stutzer. (L'isolamento del V e del piocianeo fu ripetuto parecchie volte dalle colonie in agar e in gelatina e gl'innesti purissimi fatti con tutto lo scrupolo batterio-

logico dettero sempre nel brodo nitrito una denitrificazione tardiva, lenta, incompleta. D'altra parte l'idea, che nel brodo si formassero condizioni, per cui il nitrito lentamente si trasformasse in nitrato, idea la più attendibile per noi, non fu potuta dimostrare sperimentalmente per la grande complessità di composizione del brodo e perchè questo liquido non si presta affatto alle determinazioni di HNO^2 in presenza di HNO^3 col metodo di Piccini per la spuma enorme, che produce col cloruro ferroso.

Indirettamente noi abbiamo cercato di dare una base sperimentale a questa supposizione facendo avvenire la fermentazione in ambiente privo di ossigeno perchè almeno il nitrito non potesse ossidarsi a spese dell'ossigeno atmosferico. Anche per questa esperienza noi abbiamo ricorso al nostro apparecchio per culture anerobiche al vapor d'acqua impiegando per sostrato nutritivo brodo di Loeffler con nitrito di sodio al 0,25 %. Per quattordici giorni il brodo si mantenne perfettamente limpido, mentre un altro apparecchio in condizioni identiche, ma che conteneva nitrato invece di nitrito già dopo due giorni dall'innesto era in piena denitrificazione. Al quindicesimo giorno però anche l'apparecchio al nitrito incominciò ad intorbidare lentamente e comparvero gli accenni di una debole denitrificazione. Dopo una settimana ancora si aprirono i due apparecchi: quello al nitrito dava un'intensa reazione colla difenilammina, mentre in quello al nitrato tutto l'acido nitrico era scomparso.

Escludendo dunque l'ossigeno atmosferico col vapor d'acqua, circostanza, che dovrebbe anzi facilitare l'attacco del nitrito da parte dei denitrificanti, si ha invece un'incubazione di quindici giorni, prima che incominci un accenno di sviluppo. Molto probabilmente l'ossigeno atmosferico o lo strato d'aria aderente al vetro, che non può essere espulso col vapor d'acqua, viene a poco a poco attivato da una sostanza analoga per azione all'essenza di trementina in modo, che le tracce di nitrato, che così lentamente si formano riescono a mantenere la vita nel palloncino. In ogni caso anche nel brodo nitrito si ha un tipo di denitrificazione col B. denitrificans V assolutamente diverso da quello del brodo nitrato, ma quello che è altamente caratteristico è che in altri sostrati ben definiti, in cui pure il V distrugge rapidamente il nitrato, il nitrito rimane inalterato anzi finisce per distruggere il batterio.

Si è ripetuta l' esperienza dei due apparecchi al vapor d' acqua uno col brodo al nitrato e uno col brodo al nitrito per il B. piocianeo. I risultati sono stati identici. Il B. piocianeo e il B. denitrificans V denitrificano col medesimo meccanismo. Questa identità di meccanismo bio-chimico ci ha condotto alla scoperta della parentela morfologica fra i due batteri. Benchè abituati alla grande differenza esteriore fra le loro culture in agar quasi nere quelle del piocianeo, di una magnifica fluorescenza verde quelle del V, siamo stati posti in sospetto dal reperto chimico e abbiamo messo ad esatto confronto le proprietà culturali di queste due specie batteriche. Risultarono scarse e non rilevanti differenze, che pur sommate insieme diventavano per noi ben poca cosa di fronte al loro identico modo di comportarsi come denitrificanti. L' unico criterio di differenziamento un po' vistoso almeno nell'apparenza, rimaneva solo il colore del pigmento. Mai il B. denitrificans V dà alle culture in agar il tono più o meno azzurro, che ad esse dà il piocianeo, dovuto secondo il Fordos [1], a un pigmento azzurro, la piocianina, che si può estrarre dalle culture in agar per mezzo del cloroformio e cristallizzare dal cloroformio in lunghi aghi blù, sostanza alcaloidea, a cui Ledderhose dà la formola $C^{14}H^{14}N^{2}O$. Per molto tempo la diagnosi differenziale del piocianeo dal gruppo dei bacilli a fluorescenza verde si è basata sulla constatazione della piocianina. Se agitando con cloroformio una cultura in agar il cloroformio non si colorava in azzurro, si escludeva trattarsi di piocianeo. Ma in seguito il Gessard (2) ha dimostrato, che il piocianeo oltre la piocianina segrega un pigmento fluorescente verde e che variando le condizioni dei sostrati nutritivi può prevalere l' uno o dei pigmenti e l'Ernst (3) ha descritto una specie di piocianeo (B. piocianeus α) che non dà la piocianina.

A questo punto noi abbiamo ricercato il potere patogeno del V nelle cavie. Il V, a differenza degli altri denitrificanti studiati sotto questo punto di vista, è patogeno verso le cavie. Iniettato nel peritoneo le uccide nel termine di 36-48 ore, iniettato sotto cute produce ascessi. Il pus di questi ascessi non è però nè verde nè azzurro come nel caso del piocianeo (bacillo del pus verde o azzurro). Ma questa mancanza di colorazione nel pus non può costi-

(1) Compt. rend. de l'Ac. d. scienc. 51.

(2) Ann. de l'Inst. Pasteur 90,2; 91,2; 91,12.

(3) Zeitscr. f. Hygien 2, 3.

tuire un tratto profondo di demarcazione fra le due specie: il piocianeo ed il V appartengono al medesimo tipo di patogeni: essi sono piogeni, hanno azione flogogena generale e locale. Attualmente ci stiamo occupando di ricercare se il V produca la tossina piocianica, per definire, se ci sarà possibile l'analogia o l'identità delle due specie. Del resto anche i criteri, che potremo trarre dallo studio più approfondito dell'azione patogena, avranno sempre un valore molto relativo per risolvore questa questione. Sembra che possano esistere piocianei, che non hanno o che hanno perduto il potere patogeno. In questi casi, dice il Flügge, quando manchi anche la reazione della piocianina col cloroformio, la diagnosi differenziale del piocianeo dai comuni fluorescenti verdi diventa estremamente difficile. Allora, aggiungiamo noi, basta esaminare la maniera di comportarsi del batterio in esame di fronte al nitrato e al nitrito. I piocianei non sono solamente denitrificanti, ma la denitrificazione prodotta da loro è del tutto speciale, in quanto essi distruggono il solo nitrato e non il nitrito. Questo comportamento li caratterizza da una parte dal gruppo dei comuni fluorescenti verdi che non denitrificano, dall'altra parte dagli altri denitrificanti, che distruggono o solamente il nitrito o tanto il nitrito che il nitrato. Così da un reperto puramente chimico, quindi suscettibile di analisi esatte, resta perfettamente definita la fisionomia bio-chimioa del gruppo dei piocianei, il che è interessante anche per la patologia visto l'importanza grandissima, che ha acquistato il piocianeo dopo i classici lavori della scuola di Bouchard sulla tossina piocianica.

Bitornando ora alla classificazione dei batteri denitrificanti proposta dal Weissenberg, noi siamo costretti a modificarla in ordine ai fatti da noi esposti. Astrazion fatta dai batteri, che dal nitrato vanno al nitrito e che quindi non sono denitrificanti nel senso stretto noi distinguiamo i denitrificanti in tre categorie:

1. Batteri, che distruggono il solo nitrito e non il nitrato — B. denitrificans I di Burri e Stutzer.

2. Batteri, che distruggono il solo nitrato e non il nitrito — B. pyocyaneus e B. denitrificans V o simil-piocianeo.

3. Batteri, che oltre al nitrato attaccano anche il nitrito — tutti gli altri denitrificanti.

Da quanto abbiamo finora esposto emerge in linea generale la legge, che l' azoto per essere eliminato allo stato elementare per opera dei denitrificanti deve trovarsi in soluzione come radicale ossigenato e allo stato di ione. Quale influenza esercita ora l'altro ione, il ione elettro-positivo sulla denitrificazione? Le nostre esperienze si limitano al B. denitrificans V o simil-piocianeo e quindi al solo radicale NO^3.

Abbiamo prima sperimentato coll'idrogeno ionico: soluzioni anche diluitissime di HNO^3, soluzioni centi-normali, sono rimaste sterili: l'H ionico non solo impedisce, che i denitrificanti attacchino il radicale NO^3 ma ha azione nettamente antisettica e noi qui rimandiamo alla nostra precedente memoria per quanto concerne l'influenza dell'acidità sull'andamento del processo.

Circa all' influenza del ione positivo quando è rappresentato da un metallo noi abbiamo instituita una lunga serie di ricerche. Per via di saggi qualitativi potemmo dapprima assodare, che solo i nitrati di litio, ammonio, sodio, potassio, rubidio, cesio, berillio, magnesio, calcio, stronzio, bario venivano denitrificati: per i nitrati degli altri metalli (argento, torio, ittrio, ferro, manganese ecc.) non si è avuto nemmeno lo sviluppo dei batteri. Incerto ci sembrò il comportamento dell'alluminio. Il nitrato di alluminio, cristallizzato nel vuoto sopra acido solforico ha la formola $Al\ (NO^3)^3 + 18\ H^2O$. Esso ha reazione acida e non è denitrificato. Dubitando, che fosse appunto la reazione acida del sale, che impedisse la fermentazione, noi abbiamo esattamente neutralizzata la soluzione nutritiva con idrato potassico. Dopo l'innesto a poco a poco si è avuto nella soluzione un intorbidamento, che fu da noi ritenuto come un intorbidamento da precipitato, perchè non era accompagnato nè dalla colorazione verdognola, nè da quella speciale consistenza colloidale, che assumono i liquidi in questa fermentazione. Dopo due mesi invece facendo la reazione della difenilamina trovammo, che tutto l'HNO^3 era scomparso dalla soluzione. Forse la potassa aggiunta per neutralizzare l' acidità del nitrato d' alluminio aveva formato una piccola quantità di nitrato di potassio, che era stata denitrificata con ripristinazione della potassa, che così via via, direi quasi cataliticamente, avrebbe prodotto l' intera distruzione del nitrato d' alluminio. Poichè noi annettevamo un grande interesse a stabilire, se il nitrato d'alluminio fosse denitrificabile, ripetemmo l' e-

sperienza aggiungendo alla soluzione nutritiva contenente il nitrato d'alluminio un leggero eccesso d'idrato d'alluminio, ma in queste nuove condizioni, per le quali si poteva supporre che nella soluzione esistesse il sale basico, non si ebbe denitrificazione.

L'importanza, che noi annettevamo a stabilire nettamente il comportamento del nitrato d'alluminio, apparirà giustificabile, quando per poco si considerino le relazioni chimiche, che passano fra i metalli denitrificati. Per un momento noi avevamo creduto, che solo i nitrati delle basi diffuse nel terreno arabile fossero denitrificati, ma dovemmo subito abbandonare questa idea basata solo su considerazioni biologiche, perchè i nitrati di cesio, rubidio, litio, berillio, basi rare, sono denitrificati, mentre non lo sono quelli di alluminio, ferro, manganese, che pure sono molto diffusi nel suolo. Un rapporto solamente e strettamente chimico unisce i metalli denitrificabili e balza subito alla mente: essi appartengono alla prima serie dei primi due gruppi del sistema periodico del Mendeleeff. In quanto al sodio e al magnesio bisogna riflettere, che il sodio viene dal Mendeleeff considerato fra gli elementi tipici appunto perchè per il suo pronunziato carattere alcalino si scosta dai suoi omologhi a funzione metallica e che il magnesio non presenta un alto grado di analogia con i suoi omologhi zinco, cadmio, mercurio, mentre presenta marcate relazioni con il calcio, (perfetto isomorfismo secondo anche il concetto restrittivo di Retgers fra calcite e magnesite) che può sostituire in molti minerali in variabili proporzioni senza che la loro forma cristallina venga mutata. D'altra parte se il berillio presenta delle analogie di comportamento coll'alluminio. bisogna però sempre riconoscergli una funzione basica certamente maggiore di quella dell'alluminio: infatti dà un carbonato neutro e scaccia l'NH^3 dal NH^4Cl ecc. Nell'alluminio poi, dove la funzione basica è talmente affievolita, che p. e. i suoi sali anche chimicamente neutri hanno reazione acida, scompare definitivamente la proprietà di dare un nitrato denitrificabile dei batteri. Se ora i metalli della seconda serie dei primi due gruppi del sistema periodico non sono denitrificati probabilmente questo fatto è in relazione colle profonde distinzioni fatte dal Mendeleeff stesso per ogni gruppo fra prima e seconda serie, se pur qui non entri in giuoco una nuova condizione, della più alta importanza negli studi batteriologici, ossia l'azione antisettica.

Dalle prove qualitative però era risultato, che la denitrificazione non procedeva colla medesima intensità nei diversi nitrati.

Noi abbiamo tentato di determinare questa diversità di comportamento colla speranza di poter trovare relazioni più profonde fra la celerità di denitrificazione e il carattere chimico dei diversi nitrati. A questo fine abbiamo preparato un liquido nutritivo così composto:

Asparagina	gr.	15
Fosfato monobasico di Na	„	0,50
Cloruro sodico	„	0,50
Acqua	„	1000.

In un palloncino tarato di cmc. 250 abbiamo posto gr. 1,25 di $NaNO^3$ secco e abbiamo portato a segno con il liquido sopradetto: poi il contenuto del palloncino è stato versato in una bevuta, che si è chiusa con tappo d'ovatta. Analogamente si è proceduto cogli altri nitrati, impiegando per ogni nitrato le quantità equimolecolari a gr. 0,50 $^0/_0$ di $NaNO^3$. Le bevute in numero di dieci, perchè tanti erano i nitrati, che dalle prove qualitative risultavano denitrificabili, sono state sterilizzate insieme e poi contemporaneamente innestate il 6 maggio 1898 con un ansa di filo di platino immersa in un tubicino di brodo nitrato in piena denitrificazione, che il giorno prima era stato innestato con una cultura pura di B. denitrificans V o simil-piocianeo.

1 nitrati di cesio e di rubidio erano stati preparati dal cloruro di cesio e dal ioduro di rubidio, scaldati su crogiolini di porcellana con HNO^3 concentrato, messo a goccia a goccia fino a che il liquido non dava più col nitrato di argento la reazione del cloro e risp. del jodio: il nitrato di berillio era stato preparato saturando con idrato di berillio la quantità calcolata di HNO^3; tutti gli altri nitrati erano stati ricristallizzati e seccati prima della pesata.

Per avere un criterio di confronto sull'andamento della fermentazione nelle diverse bevute noi oltre al prendere nota di tutti i fenomeni, prodotti dalla fermentazione, quali l' intorbidamento, la colorazione verdognola, la schiuma ci proponevamo di determinare il giorno, in cui ogni bevuta cessava di dare la reazione dei nitrati

colla difenilamina. Così la capacità ad essere denitrificato sarebbe stata fissata per ogni nitrato in ordine ad un fattore, il tempo. A questo scopo ogni mattina si arroventava una bacchettina di vetro e s' insinuava fra il collo di ogni bevuta e il rispettivo tappo di ovatta, si lasciava raffreddare e allora s' immergeva nel liquido fermentante, traendone fuori con tutte le precauzioni batteriologiche una goccia, che si poneva accanto ad una goccia della soluzione solforica di difenilamina osservando, se nel punto di contatto delle due gocce si formava la colorazione azzurra dei nitrati.

Riassumiamo la storia dell'esperienza (V. Tavola).

La mattina del 7 erano intorbidate solo le bevute del nitrato di litio, sodio e potassio e di queste solo il litio presentava colorazione verdognola.

La mattina dell' 8 le bevute del litio, sodio e potassio presentavano colorazione verdognola e i primi accenni della spuma: l'intorbidamento incominciava a farsi notare in quelle del Ca, Sr, Mg, nella quale ultima era notevole l'intensa colorazione verde, che in tutto il decorso dell' esperienza rimase più marcata che nell' altre bevute.

La mattina del 9 le bevute del Li, Na, K presentavano nettamente il fenomeno della schiuma.

La mattina del 10 nelle bevute del Li, Na, K la fermentazione ealnitrica era finita: non si aveva più nessuna traccia di reazione colla difenilamina. Incomincia lo sviluppo nel rubidio.

La mattina dell'11 incomincia lo sviluppo nel berillio.

La mattina del 13 incomincia lo sviluppo nel bario.

La mattina del 17 incomincia lo sviluppo nel cesio.

Però ad eccezione del Li, Na, K in cui già fin dal 10 ossia in meno di quattro giorni i nitrati erano scomparsi, in tutte le altre bevute la difenilamina seguitò sempre a dare spiccatissima la reazione dei nitrati. Prolungammo l'esperienza per oltre quattro mesi, senza che in nessuna il nitrato scomparisse completamente.

Facemmo allora determinazioni di HNO^3 nelle bevute del bario, calcio e stronzio, per vedere quanto HNO^3 era rimasto. Poichè per il K, Na, Li non si era potuto sorprendere l'ordine, in cui la denitrificazione si era completata, volevamo almeno vedere se nel Ba, Sr, Ca le quantità residuali di acido nitrico fossero in un qualsiasi rapporto colle proprietà dei tre elementi. Il contenuto delle

tre bevute fu portato a 250 cmc. e per l'analisi furono presi 100 cmc.

	NO calcolato in $^{2}/_{5}$ della soluzione		NO trovato	
Nitrato di bario	cmc.	131,2	cmc.	58
Nitrato di stronzio	"	"	"	47
Nitrato di calcio	"	"	"	17,5

Analogamente fu ricercato il tasso di ossido di azoto nelle altre 4 bevute

	NO calcolato in $^{2}/_{5}$ della soluzione		NO trovato	
Nitrato di cesio	cmc.	131,2	cmc.	100
Nitrato di rubidio	"	"	"	51
Nitrato di magnesio	"	"	"	76
Nitrato di berillio	"	"	"	40

TAVOLA RIASSUNTIVA

	P. M.	Nitrato impiegato	7 agosto	8	9	10	11	13	17	.....	1 novembre	NO calcolato in $^2/_5$ della soluz.	NO trovato
$CsNO^3$	194,6	gr. 2,8606	—	—	—	—	—	—	svilup.	—	persist. la reaz.	omo. 134,2	100
$RbNO^3$	147,4	2,1667	—	—	—	svilup.	—	—	—	—	»	»	51
KNO^3	101	1,4847	svilup.	spuma	—	fine	—	—	—	—	—	»	0
$NaNO^3$	85	1,25	svilup.	spuma	—	fine	—	—	—	—	—	»	0
$LiNO^3$	69	1,0143	svilup.	spuma	—	fine	—	—	—	—	—	»	0
$Ba(NO^3)^2$	261	1,9183	—	—	—	—	—	svilup.	—	—	»	»	58
$Sr(NO^3)^2$	211,5	1,5545	—	svilup.	—	—	—	—	—	—	»	»	47
$Ca(NO^3)^2$	164	1,2054	—	svilup.	—	—	—	—	—	—	»	»	17,5
$Mg(NO^3)^2 + 4 H^2O$	220	1,6170	—	svilup.	—	—	—	—	—	—	»	»	76
$Be(NO^3)^2$	—	NO=0,4412	—	—	—	svilup.	—	—	—	—	»	»	40

Questi dati quantitativi invece di risolvere il difficile problema lo complicavano e colla speranza di poter meglio e più appropriatamente tanto dal lato chimico, che dal lato batteriologico, seguire l'andamento quantitativo del fenomeno ci decidemmo a ripetere la lunga esperienza. Le soluzioni equimolecolari dei nitrati di 250 cmc. furono però colla buretta frazionate nei tubicini in tante porzioni aliquote di 25 cmc., sicchè ogni tubicino veniva a contenere la medesima quantità di acido nitrico comunque salificato (cmc. 32,8 di NO).

I tubicini furono sterilizzati insieme ed insieme innestati come nella esperienza precedente il 21 novembre 1898.

Noi intendevamo di fare ogni giorno delle determinazioni di NO nei tubicini scegliendo i tubicini per le determinazioni quotidiane con un criterio tale che alla fine dell'esperienza fosse possibile assodare la curva esatta della denitrificazione per ogni nitrato. Si eliminava così l'inconveniente gravissimo dal lato batteriologico di aprire ogni giorno le bevute, come pure la perdita giornaliera di una goccia di soluzione. Di più in questa esperienza avevamo aggiunto il nitrato d'ammonio, pur esso denitrificabile e sopratutto intendevamo di seguire attentamente il decorso della denitrificazione nei tubicini di K, Na, Li per vedere, dove la denitrificazione era più intensa se nel nitrato di litio a peso molecolare più basso o nel nitrato di potassio a peso molecolare più elevato.

Disgraziatamente fino dai primi giorni noi dovemmo desistere dal proseguire nelle determinazioni. Già la stessa osservazione dei tubicini ci dimostrava, cbe la denitrificazione pure nei tubicini dello stesso nitrato procedeva con un andamento molto variabile. Ad esempio nella serie del nitrato di Na la mattina del 22 alcuni tubicini erano torbidi, mentre altri erano perfettamente limpidi. Il giorno dopo in alcuni c'era già schiuma, mentre altri erauo appena intorbidati. Determinazioni di NO fatti in tubicini di nitrato di sodio presi a caso dettero risultati contradittori ossia nella sera del 22 produssero cmc. 25 di NO a 0^0 e 760 mm. mentre alla mattina del 23 si ottennero cmc. 25,5. Nessun criterio quantitativo certo era da aspettarsi da questa esperienza. L'ansa di filo di platino, che porta l'innesto, porta quantità estremamente variabili di batteri nè noi sappiamo se e come la durata dell' incubazione e l'andamento della fermentazione siano influenzati dal numero ini-

ziale dei batteri d'innesto. Fino a che della forza, chiamiamola così, batterica non si potrà misurare la intensità e la quantità, questi studi di confronto non possono raggiungere l'esattezza scientifica.

Però anche in questa esperienza l'osservazione complessiva del fenomeno coincide coll'esperienza precedente e un fatto generale resta, che cioè a seconda dei nitrati impiegati possono esistere due tipi di denitrificazione, una rapida, che si completa in pochi giorni, una lenta, che ha una incubazione più o meno lunga e che procede con estrema lentezza. Al primo tipo appartengono i nitrati di K, Na, Li, al secondo i nitrati delle altre basi.

Se fosse permesso con l'insufficienza dei dati quantitativi, che possiamo presentare, avanzare un'ipotesi, si potrebbe ammettere, che oltre la basicità del radicale elettro-positivo fosse necessario al compiersi rapido della denitrificazione anche un basso peso atomico, così si spiegherebbe come solo nel Li, K, Na, dove le due condizioni basicità e basso peso atomico si trovano riunite, la denitrificazione procede rapida, tumultuosa, completa.

Da queste considerazioni puramente teoriche risultano importanti conseguenze per la pratica agricola. Si sa, che i prodotti ammoniacali vengono ossidati nel terreno ad acido nitrico, il quale in presenza del carbonato di calcio resta nel terreno sotto forma di nitrato di calcio. Ora il nitrato di calcio subisce secondo i nostri studi una denitrificazione lenta e incompleta. Ossia, nell'economia della natura le cose sono disposte in modo, che il prezioso prodotto della nitrificazione viene utilizzato dalle piante senza essere distrutto che in modo insignificante dai batteri denitrificatori.

Invece l'uomo appena conosciuto il segreto della fecondità della terra volle subito sfruttarlo. Poichè le piante assorbivano il loro azoto solo sotto forma di nitrato, parve il nitrato il concime azotato ideale destinato a portare una vera rivoluzione nell'economia rurale. Perfettamente dosabile e conservabile, di facile trasporto aveva anche il vantaggio dell'effetto rapido e immediato: in soli dieci giorni l'agricoltore con l'aiuto di questo ingrasso potente poteva rialzare le sorti del suo campo di frumento e ottenere una vegetazione rigogliosa. Così si arrivò perfino a sperare di poter rimpiazzare completamente coi nitrati la concimazione secolare a base di stallatico e si sognarono per le terre coltivate limiti di

fertilità favolosi. Pareva, che la fortuna stessa sorridesse alle speranze dell'uomo, perchè nel Perù e nella Bolivia s'erano scoperti enormi giacimenti di aitrate di sodio e là un popolo d'iloti, per usare la frase colorita del Deherain, era occupato a cercare nelle viscere della terra questo prezioso minerale e dalle coste del Pacifico una vera flotta di navi muoveva a portarlo in Europa. Nel 1894 la quantità di nitrato di sodio importata in Europa raggiunse la cifra di 974,000 tonnellate pari a 205 milioni di lire.

Questi entusiasmi però incominciarono un po' a sbollire per le osservazioni dei frequenti insuccessi, che si ottenevano colle concimazioni a base di nitrato di sodio. In primo luogo l'esperienza agricola dimostrò, che l'eccesso del nitrato produce una vegetazione irregolare, per cui la paglia si allunga e la maturazione del cereale si protrae e si compie male. In seguito si osservò, che dopo lo spargimento dei cristalli di nitrato di sodio ogni cristallo essendo in alto grado igroscopico assorbiva l'umidità del terreno in maniera, che il terreno veniva a presentare (anche nelle riproduzioni fotografiche) zone chiare, che erano troppo secche per la vegetazione e zone oscure, molto umide, di cui il cristallo di nitrato di sodio era il nucleo, in corrispondenza delle quali il nitrato si trovava in una concentrazione elevata, fatale per lo sviluppo: se ora dopo lo spargimento dei cristalli sopravvenivano le pioggie bisognava proprio, che queste fossero molto moderate per permettere la distribuzione omogenea del sale, chè, se troppo violenti, lo trasportavano in grazia della sua grande solubilità negli strati profondi del sottosuolo. D'altra parte anche le concimazioni di stallatico addizionate di nitrato di sodio fallivano spesso completamente e fu precisamente per spiegare questo fenomeno, che da Wagner furono instituite nel 1895 le prime classiche esperienze sulla denitrificazione. Un nuovo fattore importantissimo entrava ora in questione: i batteri denitrificatori potevano distruggere in pochi giorni tutto il nitrato di sodio impiegato. Le esperienze sulla denitrificazione si sono moltiplicate in questi ultimi tre anni e sono sorte controversie capitali sulla importanza di questo fenomeno per l'agricoltura. Mentre da un lato il Maercker calcolò per la Germania una perdita all'anno non minore di 950 milioni di chili di azoto pari a un miliardo e 307 milioni di lire e il Botteri sui medesimi dati calcolò per l'Italia una perdita di azoto per mezzo mi-

liardo di lire, dall'altro lato il Deberain arriva perfino a negare, che in condizioni ordinarie possa aver luogo nel terreno arabile la distruzione dei nitrati.

Noi, astraendo da tutte le condizioni che possono influire sul fenomeno, crediamo di poter condurre la questione nei suoi termini più semplici facendo una distinzione fra nitrato di sodio, e nitrato di calcio in ordine alle esperienze sopra esposte. Il nitrato di calcio, osaia la forma naturale, in cui si trova nel terreno arabile l'azoto assimilabile dalle piante, è pochissimo denitrificato dai batteri, mentre lo è in grado eminente il nitrato di sodio mezzo artificiale di concimazione. I due nitrati non si equivalgono perfettamente e l'uomo avendo voluto sostituire con il nitrato di sodio i comuni concimi azotati ha trovato in questo nitrato un mezzo di difficile applicazione, spesso incerto, qualche volta fallace.

Evidentemente non si possono da poche esperienze di laboratorio fatte in vitro trarre conclusioni decisive sull'andamento dei grandi fenomeni naturali. Noi ritorneremo sull'argomento quando saranno terminate alcune esperienze comparative fra la concimazione al nitrato di sodio e quella al nitrato di calcio, che attualmente sono in corso nel piccolissimo campo sperimentale unito al laboratorio delle Applicazioni della Chimica diretto dal prof. Paternò.

I risultati dei nostri studi sull'influenza del radicale elettro-positivo nella deuitrificazione ci hanno obbligati ad allargare maggiormente la ricerca. Avviene pure la denitrificazione sostituendo al metallo alcalino o alcalino terroso un radicale organico? Per i nitrati dei radicali alcoolici abbiamo detto sopra, come la denitrificazione si compia benchè lentamente. Similmente ricerche fatte a questo scopo col nitrato d'urea hanno dimostrato, che anche i nitrati di un'amide sono denitrificati ma con estrema lentezza. Tubicini con asparagina, nitrato d'urea e sali innestati col V hanno presentato dopo qualche giorno intorbidamento e in seguito il fenomeno della schiuma, ma la reazione dei nitrati colla difenilamina ha persistito per lungo tempo. Probabilmente qui devono essere invocati e il debole carattere basico dell'urea e i lenti e limitati fenomeni di dissociazione, che il nitrato d'urea presenta in soluzione acquosa.

Invece rapida e intensa decorre la denitrificazione coi nitrati delle basi organiche, dove il carattere basico è molto pronunziato e la dissociazione è completa. Esperienze fatte coi nitrati di stricnina, di brucina, di cocaina, di pilocarpina al 0,30 % con brodo di Löffler hanno presentato dopo tre giorni dall'innesto la scomparsa assoluta della reazione dei nitrati.

A questo punto, dopo aver cercato colle ricerche precedenti di stabilire tutte le condizioni chimiche e fisico-chimiche, a cui deve soddisfare l'azoto per essere svolto allo stato elementare dalle sue combinazioni per opera dei batteri, ci siamo occupati di ricercare, se per avventura questi batteri avessero anche la facoltà di ridurre sali di altri acidi minerali o, in altri termini, se la loro attività riduttrice fosse solo limitata al campo dell'azoto.

Le nostre ricerche si sono estese ai fosfati, arseniati, clorati, bromati, iodati, cromati, molibdati, ferricianuri e solfati.

Si sono impiegati sali di potassio alla concentrazione del 0,30 % con asparagina e sali.

Nei cromati non si è avuto sviluppo batterico, scarso nei bromati, scarsissimo nei iodati — in tutti gli altri sali lo sviluppo è stato considerevole. Solo però nei clorati, negli arseniati e nei ferricianuri abbiamo potuto analiticamente dimostrare un processo di riduzione: nei solfati, fosfati, molibdati il risultato delle nostro ricerche è stato negativo.

Ricerche sugli arseniati. Una soluzione così composta:

Asparagina	gr.	5
Fosfato bisodico	„	0,10
Cloruro sodico	„	0,50
Arseniato sodico	„	1,25
Acqua	„	500,

venne esattamente divisa in due palloni, che furono sterilizzati nelle medesime condizioni. Uno solo dei palloni fu innestalo col V, l'altro rimase per controllo.

Lo sviluppo fu rapidissimo e copioso.

Dopo tre giorni si procedè all'analisi dei due palloni.

100 cmc. di soluzione magnesiaca furono messi in ognuno dei due palloni per precipitare tutto l'arseniato allo stato di arseniato ammonico-magnesiaco. La miscela fu lasciata a se per 48 ore. Dopo filtrazione e acidificazione con HCl i filtrati dei due palloni furono separatamente sottoposti all'azione dell'idrogeno solforato. Il liquido corrispondente al palloue di controllo rimase perfettamente limpido, mentre quello del pallone innestato dette immediatamente un discreto precipitato giallo. Il precipitato fu ottenuto a freddo. Ecco i risultati della determinazione per pesata

Pesa filtro con filtro seccato a 100°	gr.	20 - 5,6723
„ „ + As^2S^3	„	20 - 5,6182
		0,0540

ossia da 625 mg. di arseniato sodico si sono formati gr. 0,0537 di arsenito ossia l' 8,6 %.

Ricerca sui clorati. Una soluzione così composta:

Asparagina	gr.	5
Fosfato bisodico	„	0,10
Clorato potassico	„	1,25
Acqua	„	500

è stata esattamente divisa in due palloncini, che sono stati sterilizzati insieme e di cui solamente uno è stato innestato col V. Anche qui si è avuto sviluppo sorprendentemente rapido e abbondante.

Dopo tre giorni il palloncino innestato è stato analizzato col seguente metodo.

Un saggio del liquido filtrato è stato fortemente acidificato con acido nitrico e trattato con nitrato d'argento. Non si è avuto precipitato: dunque non si erano formati cloruri. Similmente negativa è stata la ricerca degli ipocloriti. Però portando il liquido prima all'ebollizione e poi acidificando con acido nitrico e trattando eon nitrato di argento si ha uu discreto precipitato di cloruro di argento, solubile in ammoniaca e riprecipitabile con HNO^3. Questo

comportamento parla in favore della formazione di cloriti da parte dei clorati. Nel pallone di controllo il nitrato d'argento in presenza d' HNO^3 non produsse precipitato nè a caldo, nè a freddo.

Ricerca sui ferricianuri. Molto più brillanti sono riuscite le esperienze col ferricianuro di potassio. Le soluzioni al 0,30 $^0/_0$ di questo sale con asparagina e i soliti sali presentano un color giallo carico e non vengono affatto alterate dalla sterilizzazione, ossia non dànno col cloruro ferrico precipitato blù. Invece, se vengono innestate col V, già dopo un giorno incomincia un intorbidamento, che va sempre più crescendo mentre il liquido assume una colorazione rosa pallida. Al quarto o quinto giorno dall' innesto questa colorazione si dilegua e il liquido diventa quasi incoloro, mentre al fondo del recipiente si raccoglie un precipitato di un azzurro bellissimo. Analizzando ora il liquido non si trova più traccia di acido ferricianidrico col cloruro ferroso, mentre il cloruro ferrico dà una magnifica reazione di blù di Prussia.

La riduzione del ferricianuro a ferrocianuro è dunque rapida e completa.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Dosamento volumetrico del Nichelio;

nota di G. GIORGIS.

(*Giunta il 29 dicembre 1898*).

L'impiego del nichelio in siderurgia data da poco più di nn decennio; prima d'allora poco si conosceva circa l'influenza di questo metallo per modificare le proprietà del ferro.

Anche più tardi le idee sull' argomento non erano più precise; diffatti in uu rapporto alla Società d'incoraggiamento all'industria di Berlino, H. Wedding ([1]) riassume le ricerche antiche e recenti sul nichel e ferro nichel riportate per esteso in un suo trattato ([2]) e conchiude testualmente così:

" Malgré tout le zêle apporté dans ces dernières années dans

([1]) Sur les alliages de fer et de nichel par M. H. Wedding — Moniteur scientifique, septembre 1894, p. 666-674.

([2]) Allgem. Eisenhüttenkunde. Brunswich 1891.

" l'étude dea alliages de fer et de nickel, malgré même les résultats heureux que l'on a obtenus et qui semblent justifier l'adoption des plaques de blindage en acier au nickel les resignements absolument dignes de fois nous font encore defaut.

" Les propriețés sans doute exellentes, de certaines alliages, de nickel et de fer, ne sont-elles valables que pour un petit nombre d' essais considérés isolement; ou sont-elles valables d' une façon générale et absolue?

" Nous ne savons rien de précis sur les proportions de nickel et de carbone auxquelles on doit s'arrêter pour obtenir un métal irreprochable, soit au point de vue de la ductilité, soit au poin t de vue de la résistence.

" Enfin, nous sommes encore moins fixés sur les condictions les plus favorables à la fusion, à la coulée et au travail des lingots.

" Les recherches de Riley sont loin de nous donner satisfaction; quant aux recherches antericures elles sont inutilisables. Le programme de recherches élaboré par la Societé d'encouragement est déstiné à combler cette lacune; il s'impose comme un oeuvre utile et neccessaire au développement de l'industrie métallurgique. „

Da allora il problema fu ampiamente studiato; ne sono prova an altro rapporto dello stesso Wedding e Rudeloff [1] o le comunicazioni sull'argomento del Riley, Ledhebur ed altri.

Da questi lavori è assodato che introducendo nel metallo [2] dal 3 al 5 $^0/_0$ di nichelio si aumenta notevolmente il suo limite di elasticità, la sua resistenza alla rottura senza renderlo fragile; ma che questi tenori sembrano essere il limite che esso non può passare, una più forte proporzione sarebbe più dannosa che utile.

L'acciajo che ne contiene 25 $^0/_0$ non ha più resistenza di quello che ne contiene 5 $^0/_0$ ed è più fragile. In altri termini, riassumendo, il metallo guadagna in durezza ed in tenacità senza che la fragilità aumenti come pel carbonio [3], il nichelio agisce cioè nello stesso senso del cromo [4] sopratutto quando l' acciaio con-

[1] Le ulckel et l'acier nickel par M. M. Wedding e Rudeloff. Moniteur scientifique, octobre 1896, p. 742-765.

[2] Lehdebur. Manuel de la Metallurgie du fer, vol. II, pag. 212.

[3] Lehdebur. Vol. I, pag. 335.

[4] Lehdebur. Vol. II, pag. 198.

tiene nello stesso tempo una certa proporzione di carbonio; onde esso venne riconosciuto molto adatto per fabbricarne le corazze delle navi che prima lo erano col sistema Compound.

Bastino questi cenni non essendo mia intenzione di trattare quest'argomento, volendomi in questa nota soltanto occupare del dosamento volumetrico del nichelio. Sono stati a questo scopo proposti diversi metodi e recentemente E. Goutal ([1]) ha pubblicato un lavoro critico sui principali.

Fra gli altri egli parla del metodo proposto da Gibbs ([2]) nei seguenti termini:

" Gibbs précipite le nickel par l'acide oxalique employé en quan-
" tité mesurée, filtre et titre l'excés d'acide par le permanganato.
" La solubilité partielle de l'oxalate de nickel constitue la prin-
" cipale cause d'erreur inhérente à ce procédé ".

Per cui nelle conclusioni mettendolo insieme ad altri metodi così si esprime a loro riguardo:

" Les autres procédés volumetriques paraissent moins précis et ne semblent présenter aucun avantage sur les méthodes ponderales."

Anzitutto mi preme far notare al Goutal che egli non ha tenuto conto di un'osservazione che si trova in calce alla nota originale del Gibbs stesso e di cui è fatto cenno nel giornale di Frésenius succitato; tantopiù che ho osservato che il Fremy ([3]) riportando il metodo in discorso anche egli la omette.

In essa l'A. osserva che è molto meglio determinare l'acido ossalico nel precipitato, invece di quello in eccesso nel filtrato, nè poteva essere altrimenti; poichè si capisce di leggieri che volendo determinare l'eccesso di acido ossalico per mezzo del permanganato nel liquido alcoolico si deve anzitutto eliminare l'alcole; ciò che non riesce facilmente fattibile senza che il titolo della soluzione di acido ossalico venga alterato.

Questa è forse più della solubilità dell'ossalato di nichelio; la ragione per cui il Goutal avrà avuti dei risultati non troppo buoni col metodo di Gibbs; giova del resto notare che il Gibbs stesso si affretta nella conclusione della sua nota a rilevarne i difetti.

([1]) M. Goutal. Sur le dosage volumetrique du nickel. Annales de Chimie analytique, tome 1er, n. 16, pag. 305.

([2]) Sillim. Americ. Journ. II, 44, pag. 218.
Zeitschrift. für analyt. Chem. VII, 259.

([3]) Fremy. Encyclopédie Chimique-Metaux. Tom. III, 12e cahier, pag. 261. Paris Dunod 1889.

Certo dovendo procedere al dosamento diretto dell'acido ossalico sul precipitato la convenienza di questo metodo è d'assai diminuita; bisogna convenirne anche senza voler essere pienamente dell'avviso del Goutal, il quale crede che " l'oxalate de nickel une fois " obtenu peut fournir rapidament un dosage pondéral plus exact " que n'importe quelle méthode volumetrique ".

Data la semplicità e facilità di esecuzione del metodo io mi proposi di vedere se esso non poteva venire convenientemente modificato in modo da ovviare agli inconvenienti enumerati [1].

Preparatomi perciò una soluzione di un sale di nichelio, dopo varii tentativi, potei accorgermi che si poteva avere la completa precipitazione di esso senza bisogno di far uso dell'alcole, sostituendo alla soluzione di acido ossalico, quella di uno degli ossalati di magnesio, stronzio o di bario acida per acido ossalico. Bastava dopo aver versate queste soluzioni in quelle di nichelio, riscaldare il miscuglio e farlo bollire per qualche tempo, perchè il liquido filtrato non desse più la reazione del nichelio nemmeno col solfuro di ammonio.

Messomi a studiare la questione quantitativamente mi avvidi però subito, come si potrà constatare dai risultati che riporto più avanti, che mentre nel caso dello stronzio e del bario si aveva la precipitazione dell'ossalato neutro $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!>\! Ni$; nel caso del magnesio precipitava un miscuglio di ossalato di nichelio e di ossalato doppio di nichelio e magnesio; miscuglio in cui l'ossalato di nichelio era in tanto maggior quantità, quanto maggiore era quella di ossalato di magnesio impiegato per la precipitazione e quindi rinunciai a servirmi dell'ossalato di magnesio impiegando unicamente quelli di bario e di stronzio.

Per operare prendevo un volume (50 c. c.) della soluzione di nichelio preventivamente dosata per precipitazione e la trattavo con un determinato volume (100 c. c.) della soluzione di uno degli ossalati sopradetti [2], soluzione di cui avevo determinato preven-

[1] Veramente il metodo di Gibbs si occupa solamente di solasioni di nichelio; ma si capisce di leggieri che quanto avviene per esse si può facilmente applicare ad una soluzione di un acciajo contenente nichelio, nel modo che diremo in seguito.

[2] Mi preparai gli ossalati di bario e di stronzio versando rispettivamente i carbonati

tivamente con permanganato potassico $\frac{N}{10}$ il titolo in acido ossalico.

Riscaldavo e facevo bollire per un certo tempo; lasciavo raffreddare, poi portavo ad un volume noto (500 c. c.), decantavo per filtro secco e presa una parte aliquota del liquido (50 c. c.) dosavo l' eccesso di acido ossalico col permanganato di potassio $\frac{N}{10}$.

Ecco i risultati che ottenni con soluzioni di solfato di nichelio impiegando come reattivo soluzioni di ossalato di bario e ossalato di stronzio acido per acido ossalico.

Soluzione A di solfato di nichelio.

		%
Determinazione per pesata	NiO	— 1,0620
corrispondenti a	Ni	— 0,8342

Determinazioni volumetriche.

		%
1ª Determinazione	NiO	— 1,0705
corrispondenti a	Ni	— 0,8408
2ª Determinazione	NiO	— 1,0630
corrispondenti a	Ni	— 0,8350

La soluzione di ossalato di stronzio impiegata per la precipitazione richiedeva cc. 22, 75 di $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$ ogni 10 c. c. ossia conteneva il 14,3325 per $^0/_{00}$ di acido ossalico; ne furono impiegati c. c. 100 per 50 della soluzione di nichelio.

di bario e di stronzio io una soluzione di acido ossalico fino a reazione neutra. Si filtrò e gli ossalati così ottenuti vennero messi a digerire in una soluzione di acido ossalico di giusta diluizione.

Si avevano così delle soluzioni satare di ossalato di bario e di stronzio nell' acido ossalico. Queste soluzioni prima di essere impiegate per la precipitazione venivano diluite con a circa $^1/_3$ per evitare che per l'ebullizione cristallizzassero.

	%
3ª Determinazione	NiO — 1,0568
corrispondenti a	Ni — 0,8301
4ª Determinazione	NiO — 1,0568
corrispondenti a	Ni — 0,8301

La soluzione di ossalato di stronzio impiegato richiedeva c.c. 15,2 di $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$ por ogni 10 c. c. ossia conteneva il 9,5760 per $^0/_{00}$. di acido ossalico; ne furono impiegati c. c. 100 per c. c. 30 di soluzione: [1]

Soluzione B *di solfato di nichelio.*

	%
1ª Determinazione per pesata a solfate	$NiSO^4$ — 2,2220
corrispondenti a	NiO — 1,0721
" "	Ni — 0,8422

[1] A conferma di quanto dissi relativamente al comportamento delle soluzioni di ossalato di magnesio riporto in questo quadro i risultati con esse avuti operando sulla soluzione A di solfato di nichelio:

Soluzione di nichelio c. c.	Soluzione di ossalato di Mg acida per acido ossalico c. c.	Acido ossalico contenuto nella soluz. di ossalato di Mg. gr.	Acido ossalico precipitato in combinazione col nichelio gr.	Acido ossalico calcolato per COO>Ni / COO gr.	Differenza in più gr.
50	100	0,9481	0,9166	0,8969	0,0198
50	100	1,5750	1,0143	"	0,1175
50	100	1,9417	1,0395	"	0,1527
50	100	5,7960	1,1466	"	0,2498

Come ognuno può vedere la quantità di acido ossalico che precipita è sempre superiore alla teorica per COO—COO>Ni e va aumentando colla quantità di ossalato di magnesio impiegata restando ferma quella di sale di nichelio.

2ª Determinazione per pesata a ossido	NiO	— 1,0718
corrispondenti a	Ni	— 0,8419

Determinazioni volumetriche.

	%
1ª Determinazione	NiO — 1,0632
corrispondenti a	Ni — 0,8351
2ª Determinazione	NiO — 1,0573
corrispondenti a	Ni — 0,8305

Su questa soluzione volli pure determinare il nichelio per mezzo della determinazione dell'acido ossalico del precipitato, raccogliendo cioè l'ossalato sul filtro; lavandolo bene fino a non aver più reazione con un sale di calcio. Foravo allora il filtro e con uno getto d'acqua facevo cadere tutto l'ossalato in una beuta allo scopo di trattarlo con acido solforico per mettere in libertà l'acido ossalico che avrei poi dosato col permanganato $\frac{N}{10}$.

In questo modo però; anche sostituendo l'acido cloridrico al solforico e facendo replicatamente bollire non si riesce o per lo meno si riesce difficilmente ad avere l'attacco totale; questo si ha invece facilmente disgregando l'ossalato di nichelio con poco idrato e carbonato sodico e poscia acidificando con acido solforico. Si versa allora il permanganato e si ha subito la quantità di ossido di nichelio moltiplicandone il numero dei centimetri cubici per 0,00373.

	%
1ª Determinazione	NiO — 1,0444
corrispondenti a	Ni — 0,8204
2ª Determinazione	NiO — 1,0612
corrispondenti a	Ni — 0,8336

Dopo queste prove esperimentai su acciaj al nichelio.

Una certa quantità di acciajo per es. 10 grammi veniva trattata con acido cloridrico [1] e quando la soluzione era completa, con la quantità sufficiente di acido nitrico per ossidare il ferro; il tutto veniva poi portato a 250 c. c. con acqua distillata eliminando per filtrazione il carbonio grafitico ecc. ecc.

Di questa soluzione se ne impiegava c. c. 50 per ogni dosamento nel caso dell'acciajo più ricco in nichelio (circa il 5 %) in modo cioè da aver da operare su una quantità di nichelio non troppo piccola (gr. 0,1 circa).

La soluzione ossia la parte aliquota di essa presa, veniva trattata con ammoniaca [2], si riscaldava, si lasciava raffreddare e si portava ad un volume noto (100 c. c.).

Si filtrava per filtro secco prendendone una parte aliquota (50 c.c.). Questa veniva posta in una capsula di platino e tirata completamente a secco a bagno maria e si continuava poi a riscaldare a fuoco diretto fino a cacciare completamente i sali ammoniacali, poi si riprendeva con acido cloridrico e si riscaldava per sciogliere l'ossido di nichelio, si tirava dinuovo a secco a bagno maria, riprendendo poi con acqua distillata e quest' operazione si ripeteva alcune volte per cacciare l'eccesso di acido cloridrico [3].

Si versava allora un volume noto di soluzione di ossalato di bario e di stronzio acida per acido ossalico, come si è detto prima operando cioè nello stesso modo che si era fatto per le soluzioni di sali di nichelio.

Si sono avuti i seguenti risultati:

[1] Come solvente veniva impiegato l'acido cloridrico perchè la soluzione avveniva completa e rapidamente, si può benissimo però far oso come consiglia il Volhard (Zur Scheidung und. Bestimmung des Mangans von I. Volhard. lustus Liebig. Annalen Band 198-199 — 1879, pag. 352) di un miscuglio di 8 volumi di acido solforico (densità 1,13) ed 1 volume di acido nitrico (densità 1,14).

[2] Mi ero prima assicurato che non si aveva precipitato con idrogeno solforato.

[3] Si è impiegato l'acido cloridrico perchè l'ossido di nichelio in esso si scioglie meglio; se però si volesse evitare la presenza di quest' acido che d'altra parte non arreca alcun inconveniente basta quando si è tirato a secco per cacciarne l'eccesso; riprendere con poche goccie di acido solforico e scaldare.

Acciajo num. 1.

		%
Determinazione per pesata (1)	Ni —	5,2036

Determinazioni volumetriche.

		%
Determinazione 1ª	Ni —	5,1861
" 2ª	" —	5,1275

Acciajo num. 2.

		%
Determinazione per pesata	Ni —	3,0594

Determinazioni volumetriche.

		%
Determinazione 1ª	Ni —	3,1043
" 2ª	" —	3,0936

Ho voluto vedere se i sali di ammonio ed i sali di sodio e potassio disturbano la determinazione e dopo molte prove ho potuto vedere che la presenza di un eccesso di solfati e cloruri di sodio e di potassio e molto più poi di nitrati di questi metalli impediscono la precipitazione totale dell' ossalato di nichelio; mentre se si trovano in quantità non eccessive non recano alcun disturbo.

Quanto ai sali ammoniacali essi sono anche più dannosi da' sali alcalini; però essi sono facilmente eliminabili come ognuno sa.

Roma. Laboratorio di Chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola per gl'Ingegneri.

(1) **Per valutare per pesata il nichelio mi sono servito del metodo proposto da Ad. Carnot, Methodes d'analyse des fontes, des fers et des aciers. Annales del Mines IX Serie — Tom. VIII (1895).**

Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei ioduri alcoolici;

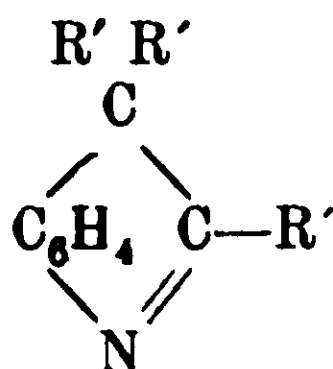
Memoria di G. PLANCHER e D. BETTINELLI [1].

(*Giunta li 20 febbraro 1899*).

In due Note inserite in questo periodico [2] uno di noi ha esposte le sintesi di alcune delle basi che si ottengono dagli indoli per l'azione dei joduri alcoolici, e con esse ha dimostrato che questi alcaloidi non sono diidrochinoline, ma bensì corpi di struttura indolica.

Ha dimostrato inoltre che i prodotti di questa reazione sono da dividersi in due classi:

La prima di basi non alchilate, all'azoto che hanno per principale caratteristica di non arrossare all'aria e di non ridurre a freddo il camaleonte. Un esempio di esse è la ββ*dietilametilindolenina* che si rinviene nei prodotti dell'etilazione del metilchetolo [3]. Per esse ha proposto la formola:

```
   R' R'
    C
   / \
C6H4  C—R'
   \ //
    N
```

Questa costituzione, accertata in modo decisivo dalle sintesi della ββ*atrimetilindolenina* e della ββ*dimetilaisopropilindolenina*, ha avuto una recente e brillante riconferma nelle esperienze di Piccinini [4] che ha potuto sdoppiare la β-β α-trimetilindolina, che si ottiene per idrogenazione dalla trimetilindolenina corrispondente, nei suoi componenti otticamente attivi.

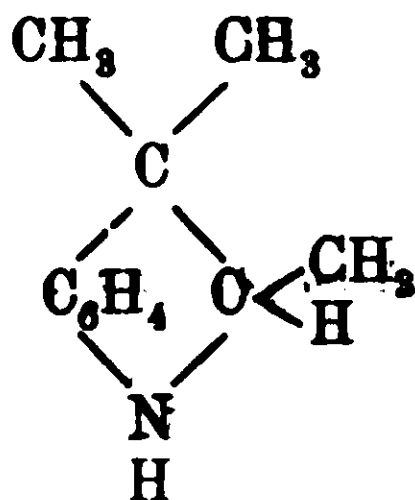
[1] Presentata all'Accademia dei Lincei nella seduta del 19 Giugno 1898.

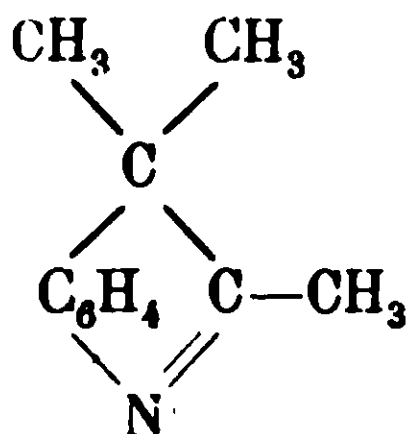
[2] Rend. dei Lincei, serie 5ª, vol. VII, pag. 275 e 316. — Gazz. chim. ital. 28-a-402 e 28-b-30.

[3] E. Fischer und Steche, Ann. der Chem., 242-259; Ciamician e Plancher. Gazz. Chim. It., 27-a-889.

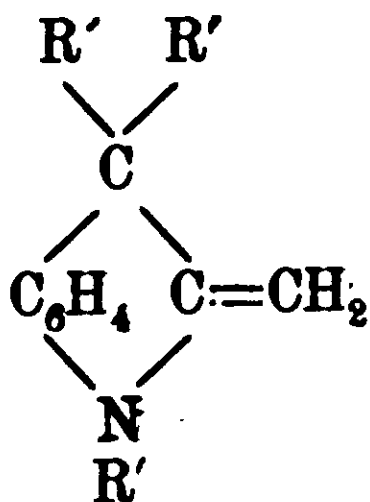
[4] Vedi in questi Rendiconti pag 858.

Stabilito che la base idrogenata contiene un atomo di carbonio assimmetrico, la costituzione di essa

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ \diagup & & \diagdown \\ C_6H_4 & & C{<}^{CH_3}_{H} \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & N & \\ & H & \end{array}$$

restava provata ed era confermata per la base dalla quale deriva la formola

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ \diagup & & \diagdown \\ C_6H_4 & & C{-}CH_3 \\ & \diagdown\ /\!/ & \\ & N & \end{array}$$

La seconda classe è data da quegli alcaloidi che hanno un alchile legato all'azoto. La loro caratteristica più appariscente è quella di colorarsi rapidamente all'aria in un bel rosso fucsina intensissimo. Esse riducono anche a freddo il camaleonte; ridotte danno delle basi terziarie, ed anch'esse sono tali benchè non posseggano tutte le proprietà di alcaloidi terziari. Siccome poi si ottengono dalle indolenine corrispondenti per azione dei ioduri alcoolici, quest'ultime furono credute secondarie. L'esempio più noto di tali corpi è la base che si forma dal metilchetolo per azione del joduro di metile [1] e che fin qui fu detta *trimetildiidrochinolina.*

La formola che uno di noi ha proposto per tali corpi

$$\begin{array}{ccc} R' & & R' \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ \diagup & & \diagdown \\ C_6H_4 & & C{=}CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & N & \\ & R' & \end{array}$$

[1] Fischer e Meyer, Berl. Ber., 23-2628; Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. It., 20, 711.

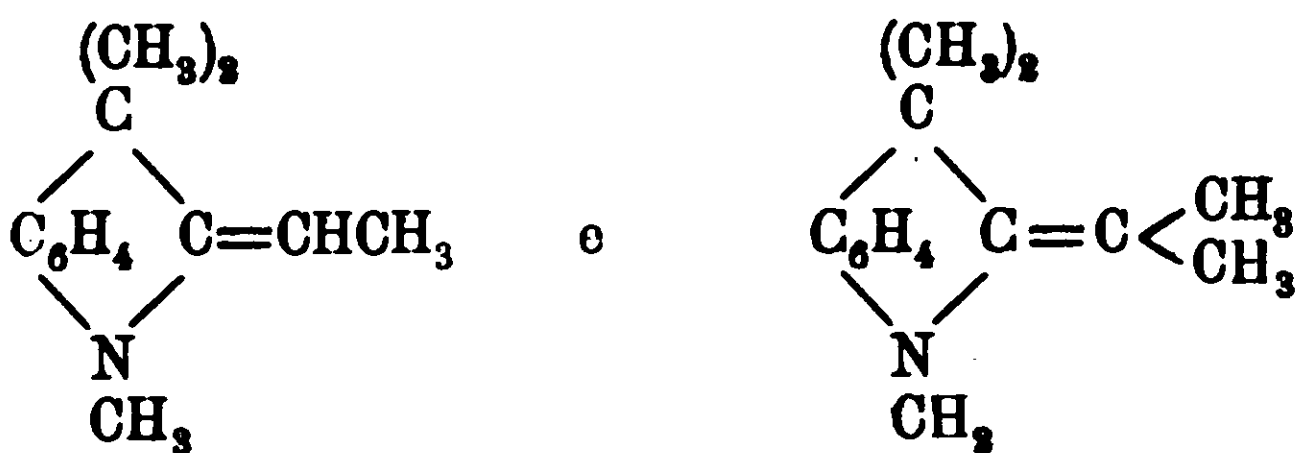
dà ragione della maggior parte dei fatti che intorno ad essi si conoscono. La sostituibilità degli idrogeni del metilene sia cogli alchili che coi radicali acidi che essi presentano, deve infatti riferirsi alla proprietà che ha il doppio legame di addizionare i joduri alcoolici o i cloruri dei radicali acidi e di ricostituirsi eliminando gli idracidi.

L'aggruppamento

$$\begin{array}{c} \diagdown\ \diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}$$

che essi contengono richiederebbe invero, che addizionando i jodur alcoolici dessero immediatamente dei veri joduri ammonici. Se ciò di fatto non si verifica, la ragione si è che la formazione dell'ammonio costituisce un ultimo stadio dell'alchilazione di queste basi, al quale non si può arrivare che quando siano già sostituiti tutti gli idrogeni del metilene.

A questa seconda classe appartengono la base ottenuta da Piccinini ([1]) e chiamata *tetrametildiidrochinolina* e quella che Zatti e Ferratini prepararono e chiamarono *pentametildiidrochinolina* ([2]). Esse invece del metilene contengono rispettivamente l'etilidene e l'isopropilidene

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ \diagup\ \ \diagdown \\ C_6H_4\ \ C{=}CHCH_3 \\ \diagdown\ \ \diagup \\ N \\ CH_3 \end{array} \qquad e \qquad \begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ \diagup\ \ \diagdown \\ C_6H_4\ \ C{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ \diagdown\ \ \diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}$$

come uno di noi ha dimostrato per la seconda e come si deduce per analogia per la prima.

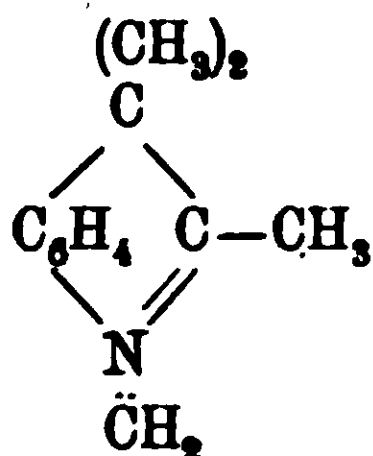
Questa costituzione non era però la sola che potesse essere presa in esame per le basi terziarie.

Brunner infatti, che in questi ultimi tempi è arrivato alle stesse

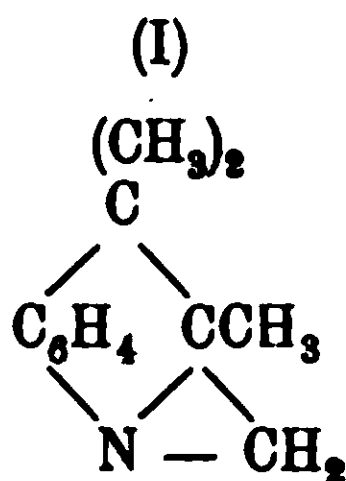
([1]) Gazz. Chim. It., 28-a-191.

([2]) Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. It., 20-717, 21-b-327.

conclusioni a cui è arrivato uno di noi ([1]), lascia per la cosidetta *trimetildiidrochinolina* la scelta tra la formola soprascritta e la seguente:

```
        (CH3)2
          C
        /   \
    C6H4     C—CH3
        \   //
          N
          ¨
          CH2
```

Assai poco probabile, perchè se avesse tale costituzione non potrebbe dare, per ossidazione, *il ββntrimetilindolinone.*

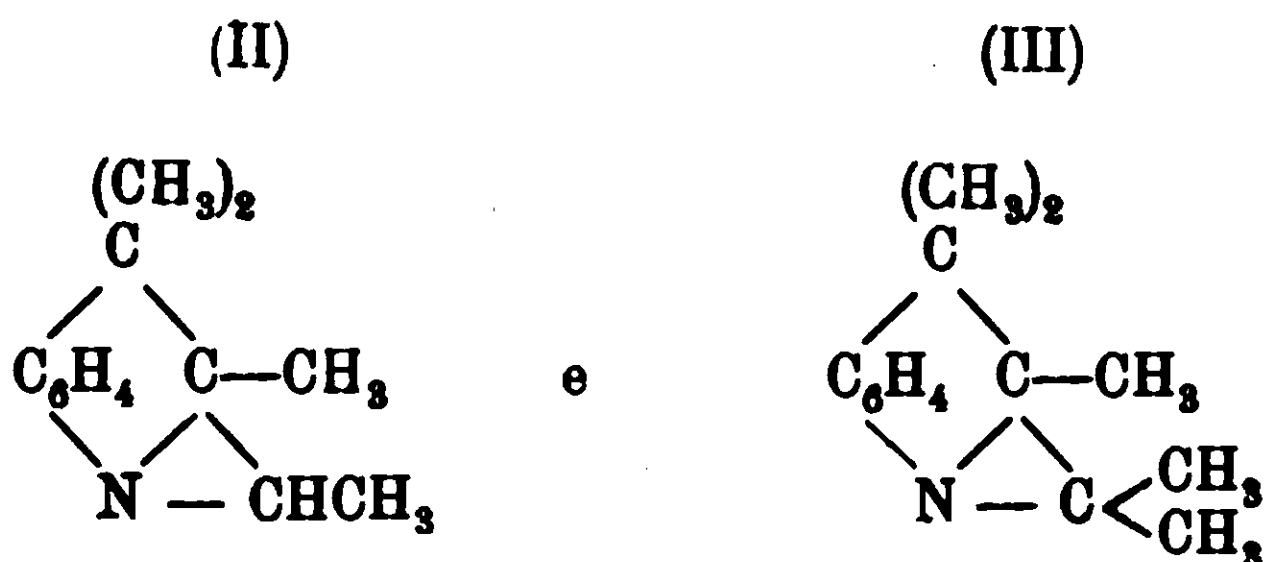
Un'altra formola ([2]) poteva essere posta in discussione per la cosidetta *trimetildiidrochinolina.*

```
          (I)
        (CH3)2
          C
        /   \
    C6H4     CCH3
        \   /  \
          N — CH2
```

Essa spiegherebbe assai bene la stabilità al permanganato degli acilderivati di questa base, e neppur è esclusa dallo sdoppiamento su riferito operato dal Piccinini; basta infatti ammettere che nell'idrogenazione l'anello triatomico si apra tra i due atomi di carbonio, per poter arrivare colla successiva smetilazione alla ββαtrimetilindolina.

Essa è resa però poco probabile da diversi fatti, e tra i già noti basti citare il seguente: Se si ammette per l'alcaloide fondamentale la formola (I) i prodotti della sua ulteriore metilazione (*tetra* e *pentametildiidrochinolina*), giacchè hanno le stesse proprietà dell'alcaloide dal quale provengono, dovrebbero avere rispettivamente le formolo:

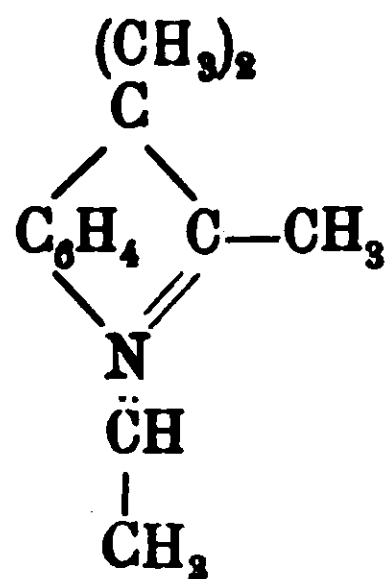
([1]) Berl. Berichte, 30-614.

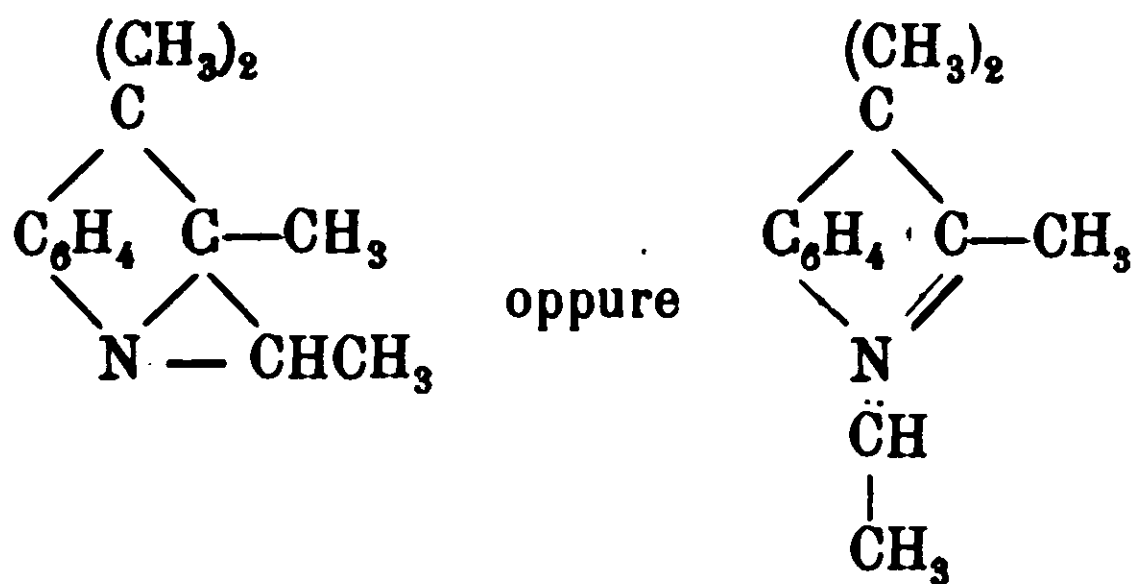
([2]) Abbiamo avuto la cura di escludere che queste metilenindoline siano dei polimeri, per via crioscopica; ed abbiamo trovato che la *ββntrimetilαmetilenindolina* possiede un peso molecolare corrispondente alla formola semplice.

```
          (II)                                (III)

        (CH3)2                               (CH3)2
         C                                    C
        / \                                  / \
    C6H4   C—CH3          e              C6H4   C—CH3
        \ / \                                \ / \      CH3
         N — CHCH3                            N — C<
                                                        CH3
```

e mentre si potrebbe spiegare la formazione del ββ*ntrimetilindolinone* dall'alcaloide della prima formola supponendo un'idrolisi preventiva, non si può in nessun modo ammettere che si formi dalle (II) e (III) nemmeno con ipotesi ancor più arrischiate.

Abbiamo però ancora cercato un fatto, che indipendentemente da tutto il resto, ci permettesse di discutere ed escludere le due ultime costituzioni, onde la fiducia nella formola da uno di noi proposta venisse ad essere accresciuta.

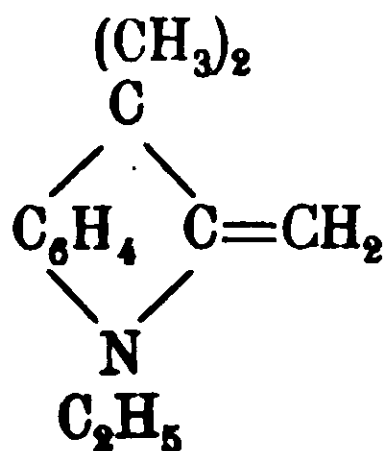
Se alla base già chiamata trimetildiidrochinolina dessimo la costituzione del metilene attaccato all'azoto pentavalente, alla tetrametildiidrochinolina che ha le stesse proprietà della base da cui deriva, dovremmo dare la formola:

```
        (CH3)2
         C
        / \
    C6H4   C—CH3
        \ //
         N
         ¨
         CH
         |
         CH3
```

La cosidetta trimetildiidrochinolina si forma dalla ββαtrimetilindolenina per mezzo del joduro di metile, e se ad essa diamo o l'una o l'altra delle due ultime costituzioni esaminate, alia base che si otterrà dalla stessa indolenina mediante l'azione del joduro di etile dovranno spettare rispettivamente le formole:

```
    (CH3)2                           (CH3)2
      C                                C
     / \                              / \
 C6H4   C—CH3                     C6H4   C—CH3
     \ / \            oppure          \  //
      N — CHCH3                        N
                                       CH
                                       |
                                       CH3
```

In entrambi i casi cioè dovrebbe essere identica alla *tetrametil-diidrochinolina.*

I fatti sperimentali che vengono qui sotto riassunti dimostrano invece perfettamente il contrario, e danno perciò il mezzo di escludere le due formole indipendentemente da altri fatti.

Noi riteniamo che la formola coll' alchilene in posizione α allo stato presente della questione sia la più soddisfacente. Il corpo qui sotto descritto è una nuova base terziaria, e precisamente la *ββ-dimetil-n-etil-α-metilenindolina.*

```
    (CH3)2
      C
     / \
 C6H4   C=CH2
     \ /
      N
     C2H5
```

Parte sperimentale.

Azione del joduro di etile sulla ββαtrimetilindolenina.

Gr. 2 di base chiusi in tubo con un lieve eccesso di joduro di etile, vennero scaldati a bagno maria per circa un'ora.

Il prodotto risultante è una massa cristallina bruna per iodio; essa, dopo eliminato l'eccesso di joduro di etile, fu cristallizzata ripetutamente dall' alcool assoluto. Si ottiene così sotto forma di scagliette incolore fusibili con decomposizione a 219°.

Analisi :

	calcolato per $C_{13}H_{18}NI$	trovato	
		I	II
C	49,52	—	49,86
H	5,71	—	6,24
N	4,44	4,67	—

L'analisi II venne eseguita sul campione che si era alquanto alterato all' aria perdendo probabilmente acido jodidrico. Tuttavia questi numeri concordano ancora, pel jodidrato di ββ-*dimetil-n-etil-αmetilenindolina*.

Questo jodidrato è solubile ma non eccessivamente in alcool, meno nell'etere, è solubilissimo nell'acqua. Le sue soluzioni sono però assai alterabili alla luce. Trattato con potassa mette in libertà una base che possiede in alto grado la proprietà di arrossare, è più leggiera dell'acqua, quasi inodora e si ridiscioglie completamente negli acidi diluiti.

Picrato. — La soluzione del jodidrato trattata con soluzione acquosa di acido pierico precipita un prodotto cristallino che ridisciolto in alcool si separa in pagliette, ragruppate a raggi, di color giallo chiaro, che fondono a 125°.

Benzoilderivato. — Si ottiene col metodo di Schotten e Baumann agitando la base sospesa in una soluzione di soda al 10 $^0/_0$ e aggiungendo a porzioni circa il sestuplo del suo peso di cloruro di benzoile. Si purifica cristallizzandolo dall' alcool nel quale è poco solubile. Si presenta sotto forma di prismetti discretamente sviluppati leggermente gialli che fondono nettamente a 140°.

Analisi :

	calcolato per $C_{20}H_{21}NO$	trovato
C	82,47	82,21
H	7,22	7,36

Questo derivato, come i suoi corrispondenti, è stabile al permanganato.

Le proprietà del jodidrato, del picrato e del benzoilderivato e-

scludono completamente ohe la base qui descritta sia identica alla base di Piccinini [1]; infatti il jodidrato di quest' ultima fonde a 227°-228°, il picrato a 107°-108°, il benzoilderivato fonde a 102° ed è solubilissimo in alcool.

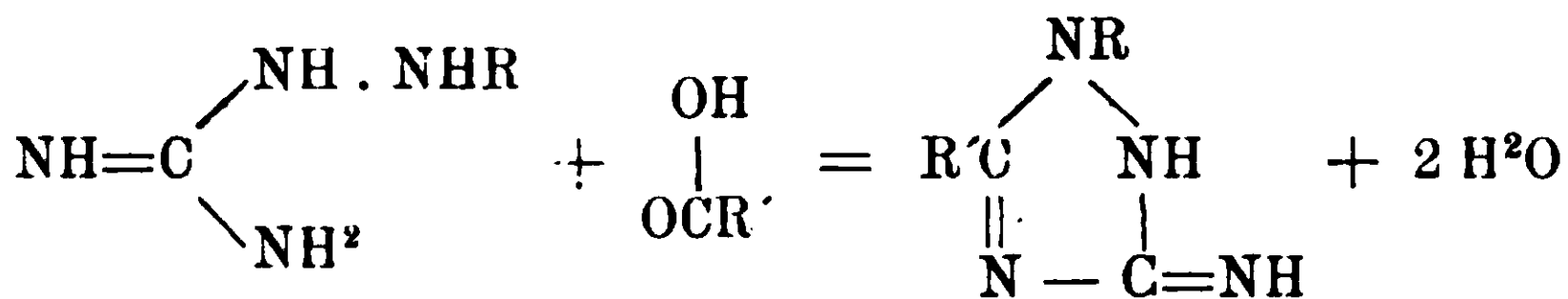
(1) Gazz. Chim. It., 28-a-190 e seguenti.

Sopra alcuni nuovi composti triazolinici;

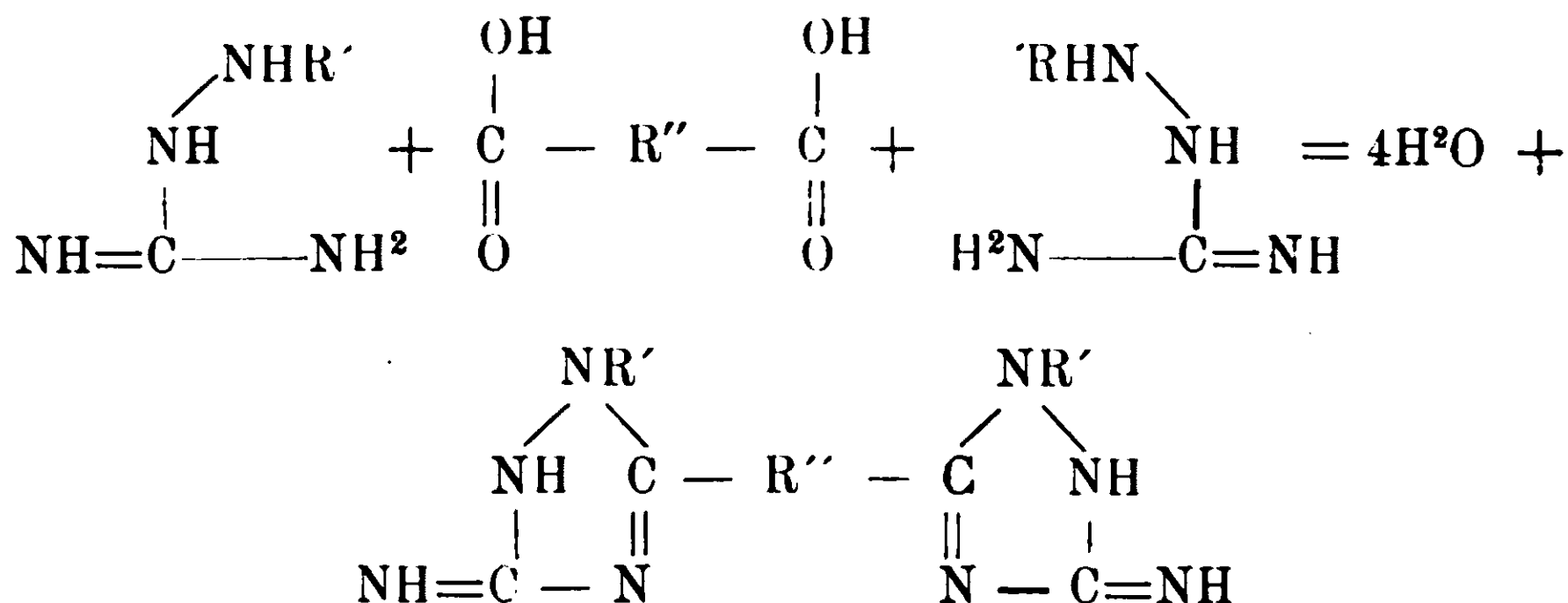
nota di GEROLAMO CUNEO.

Nella mia precedente memoria " *Sulla fenilimidotriazolina* " ho descritto questa base che ottenni per l'azione dell'acido formico sulla fenilamidoguanidina: col presente lavoro ho cercato di generalizzare la reazione allo scopo di ottenere altri derivati dell'imidotriazolina, i quali avessero radicali differenti tanto legati all'azoto come al carbonio del nucleo. Sopra diverse alchilamidoguanidine ho fatto perciò reagire tanto l'acido formico come i suoi omologhi.

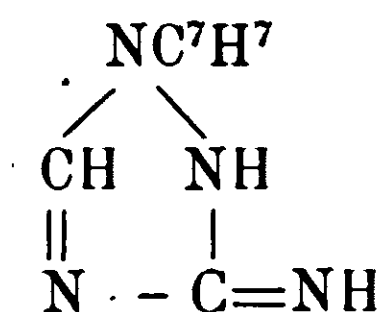
La reazione, avuto riguardo agli ultimi suoi prodotti e tralasciando le fasi secondo le quali probabilmente si compie, può riassumersi colla seguente equazione generale

$$NH{=}C\begin{matrix}\diagup NH\,.\,NHR \\ \\ \diagdown NH^2\end{matrix} + \begin{matrix}OH \\ | \\ OCR'\end{matrix} = \begin{matrix} & NR & \\ \diagup & & \diagdown \\ R'C & & NH \\ \| & & | \\ N & - & C{=}NH\end{matrix} + 2\,H^2O$$

Ho quindi ottenuto la para e la orto 1-tolilimidotriazolina, per azione dell'acido formico sulle due rispettive tolilamidoguanidine, mentre per azione dell'acido acetico e dell'acido benzoico sulla fenilamidoguanidina ho rispettivamente ottenuto la 1 fenil-5 metilimidotriazolina e la (1,5) difenilimidotriazolina. In queste due ultime reazioni veramente non furono impiegati i due citati acidi, perchè non reagiscono tanto bene quanto l'acido formico e mi servii invece, con buon risultato, in un caso dell'anidride acetica e nell'altro del cloruro di benzoile.

In seguito volli vedere se adoperando gli acidi bibasici o meglio, secondo i casi, le anidridi, i cloruri o i loro eteri, potessi arrivare a composti che contenessero due nuclei triazolinici riuniti per un radicale bivalente

```
    /NHR'      OH          OH       'RHN\
   /           |           |             \
 NH       +    C  —  R'' — C  +          NH    = 4H2O +
  |            ||          ||             |
NH=C———NH2     O           O      H2N———C=NH

            NR'                NR'
           /  \               /  \
         NH    C  —  R''  —  C    NH
          |    ||            ||    |
     NH=C  —  N              N — C=NH
```

Infatti per l' azione del cloruro di ftalile sopra la fenilamidoguanidina, ottenni la fenilen-bisfenilimidotriazolina e così col cloruro di succinile la etilen-bisfenilimidotriazolina. Coll'etere ossalico speravo di ottenere la bisfenilimidotriazolina ed ebbi invece il prodotto intermedio della reazione cioè la ossalilfenilamidoguanidina: insistendo nella reazione per chiudere, con eliminazione di acqua, i due nuclei triazolinici, ebbi invece la decomposizione del residuo ossalico, il quale deve aver dato il derivato formilico, giacchè, come prodotto finale, ottenni soltanto la fenilimidotriazolina, descritta nel lavoro precedente.

1 Paratolil-3 imidotriazolina

```
     NC7H7
    /  \
  CH    NH
  ||    |
  N  -  C=NH
```

In questa, come nelle precedenti reazioni, ho impiegato sempre il cloridrato della base guanidica col sale sodico dell' acido che serve alla reazione; la quale cosa rende praticamente più facile la reazione stessa, perchè la base libera è difficile ad ottenersi.

Quantità equimolecolari di cloridrato di paratolilamidoguanidina e formiato sodico secco furono sciolti nell'acido formico cristallizzabile e la soluzione fu scaldata all'ebullizione per 12 ore. Quindi, dopo avere scacciato a b. m. quasi tutto l'acido formico rimasto, fu aggiunto un eccesso di potassa: tosto si separò una sostanza cristallina che fu fatta bollire nello stesso liquido alcalino, allo

scopo di saponificare i derivati formilici della base che potevano essersi formati coll'eccesso di acido. Il prodotto raccolto sul filtro e cristallizzato dall'acqua, decolorando con carbone animale, diede la *paratolilimidotriazolina*, $C^9N^4H^{10}$, in bellissimi aghetti incolori, molto solubili in alcool e cloroformio, fusibili a 185° senza decomposizione.

Gr. 0,208 di sostanza, dettero gr. 0,4737 di anidride carbonica e gr. 0,1126 di acqua.

Gr. 0,168 di sostanza, dettero c.c. 46,8 di azoto a 20° e a 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,0544.

E sopra 100 parti:

	trovato		calcolato
	I	II	
C =	62,11	—	62,07
H =	6,01	—	5,74
N =	—	32,32	32,18

Il *cloridrato*, $C^9N^4H^{10}.HCl$, si ottiene trattando la base con acido cloridrico concentrato. Si presenta sotto forma di bellissimi aghetti incolori, che a 225° cominciano a dar segni di fusione e a 234° sono completamente fusi con decomposizione: sono discretamente solubili in acqua, molto in alcool, quasi insolubili in etere e cloroformio.

Gr. 0,1500 di sostanza, seccata sulla calce, nel dosamento del cloro col metodo di Volhard, consumarono c.c. 7 di soluzione $\frac{NO^3Ag}{10}$ corrispondenti a gr. 0,02485 di cloro.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
Cl =	16,56	16,86

Anche di questa sostanza l'egregio Dr. Ferro, determinò le costanti cristallografiche ed ebbe la gentilezza di comunicarmi quanto appresso:

Sistema cristallino: monoclino; *classe:* prismatica.

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 2{,}19444 : 1 : 4{,}75266$$
$$\beta = 72^0{,}41'$$

Forme osservate:

(100), (010), (001), (014), (110), 101).

Angoli	N.	Limiti della osservazione	Medie	Calcolati
(110) : (010)	10	25°,19′ — 25°,41′	25°,31′	*
(100) : (101)	5	21, 4 — 21, 24	21, 11	*
(101) : (001)	5	51, 14 — 51, 40	51, 26	51°,30′
(010) : (014)	11	23, 25 — 23, 51	23, 40	23, 47
(110) : (001)	8	82, 27 — 82, 50	82, 38	*
(110) : (101)	8	66, 11 — 66, 35	66, 24	66, 19

Cristalli incolori, trasparenti, d'abito prismatico, allungati secondo l'asse *y*.

Sfaldatura distinta secondo (010).

Dispersione orizzontale.

Le figure di corrosione ottenutesi sulla 001 e sulla $00\bar{1}$ decidono indubbiamente sulla classe (prismatica) a cui appartengono i cristalli.

Il *cloroplatinato*, $(C^9N^4H^{10} . HCl)^2 . PtCl^4$, si ottiene per aggiunta di cloruro platinico alla soluzione del cloridrato, e si presenta sotto forma di piccoli aghi aranciati, quasi insolubili in alcool ed etere.

Gr. 0,2992 di sostanza, dettero gr. 0,077 di platino.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
Pt =	25,73	25,72

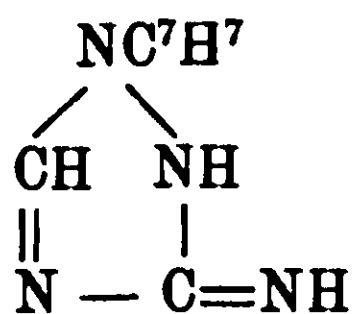
Questo cloroplatinato scaldato nella stufa a 200° sbiadisce alquanto e subisce in breve tempo una perdita di peso corrispondente a due molecole di acido cloridrico. Restando la temperatura a 200° il peso non si conserva costante, come succede per il cloroplatinato di fenilimidotriazolina, ma diminuisce sempre con molta lentezza, finchè, portando la temperatura a 220°, avviene un po' di decomposizione e la perdita di peso oltrepassa il calcolato per quattro molecole di acido cloridrico.

Gr. 0,3463 di sostanza, seccata all'aria, dopo un breve riscaldamento a 200° hanno perduto gr. 0,0319: ossia

	trovato	calcolato
2 HCl °/₀ =	9,21	9,63

Anche per questo cloroplatinato, come per quello di fenilimidotriazolina, avviene dunque la reazione di Anderson.

1 ortolil - 3 imidotriazolina

$$
\begin{array}{ccc}
 & NC^7H^7 & \\
 \diagup & & \diagdown \\
CH & & NH \\
\| & & | \\
N & — & C{=}NH
\end{array}
$$

Quantità equimolecolari di cloridrato di ortotolilamidoguanidina e formiato sodico secco, furono disciolte in acido formico cristallizzabile, e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per 20-25 ore. Quindi fu evaporato l'eccesso di acido formico, e il residuo trattato con potassa. Tosto si separò una sostanza scura, oleosa, la quale, dopo prolungata ebollizione del liquido potassico, fu trattata con i vari solventi, senza però riuscir mai ad ottenere qualche prodotto cristallino. Allora ho disciolto in acqua acidulata quel prodotto sciropposo che rappresenta l'ortotolilimidotriazolina impura e, con acido picrico, precipitai dalla soluzione il picrato dalla base. Il picrato di *ortotolilimidotriazolina* così ottenuto, $C^9N^4H^{10} . C^6H^3N^3O^7$, raccolto e cristallizzato parecchie volte dall'alcool, si presenta in bei cristalletti fatti a losanga, gialli, fusibili a 192° e discretamente solubili nell'acqua e nell'alcool.

Gr. 0,1584 di sostanza, dettero c.c. 33,3 di azoto a 19° e a 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,03891.

E su 100 parti:

		trovato	calcolato
N	=	24,56	24,31

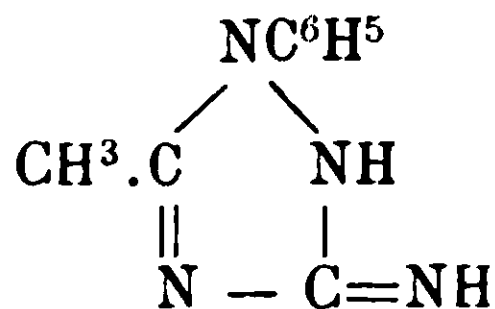
Questo picrato, trattato con potassa concentrata e bollente, mette in libertà la base. Per mezzo di ripetute estrazioni con etere, questa venne separata dal liquido potassico e quindi, per concentrazione del liquido etereo, si ottenne l'*ortotolilimidotriazolina*, $C^9N^4H^{10}$, in bei aghi prismatici, incolori e fusibili a 122° senza decomposizione.

Gr. 0,264 di sostanza fornirono gr. 0,5985 di anidride carbonica e gr. 0,1426 di acqua.
Gr. 0,1923 di sostanza fornirono c. c. 52,8 di azoto a 16° e a 755^{mm} corrispondenti a gr. 0,06192.

E su 100 parti:

		trovato		calcolato
C	=	61,82	—	62,07
H	=	6,00	—	5,74
N	=	—	32,20	32,18

1 fenil - 3 imido - 5 metiltriazolina

```
          NC⁶H⁵
          /  \
   CH³.C      NH
       ||     |
       N  —  C=NH
```

Per ottenere questa sostanza ho fatto reagire l'anidride acetica in eccesso, sul cloridrato di fenilamidoguanidina mescolato insieme alla quantità equimolecolare di acetato sodico secco. La miscela fu fatta bollire a ricadere in un palloncino con tubo a bolle e, dopo circa due ore di riscaldamento, il liquido non presentando

più la riduzione del nitrato d'argento ammoniacale, dovuta alla fenilamidoguanidina, ho separato, per mezzo della filtrazione, il cloruro sodico formatosi, e dal liquido filtrato cacciai a b. m. l'eccesso di anidride acetica. Il residuo sciropposo lo trattai con acqua bollente, ove si sciolse con un po' di difficoltà, e quindi lo feci bollire per qualche tempo con potassa per separare la base e saponificare quella porzione che, dall'eccesso di anidride acetica, poteva essere stata trasformata in derivati acetilici. Si ottiene così la *1fenil-3imido-5metiltriazolina*, $C^8N^4H^7.CH^3$, la quale ricristallizzata dall'acqua, e, decolorata con carbone animale, si presenta sotto forma di bei prismi incolori e fusibili a 186°.

Gr. 0,218 di sostanza, fornirono c. c. 58 di azoto a 9° e a 757^{mm} corrispondenti a gr. 0,07014.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	32.17	32,18

A caldo è discretamente solubile in acqua, molto in alcool e cloroformio, poco in etere.

Trascrivo i dati che gentilmente mi ha comunicato il Dottor Ferro, intorno alle costanti cristallografiche di questa sostanza:

Sistema cristallino: monoclino.

Costanti cristallografiche:

$$a:b:c = 1,28824:1:2,13496$$

$$\beta = 53^0,38'$$

Forme osservate:

(100), (001), $(\bar{1}01)$, (110), (111), $(\bar{1}13)$,

Angoli	N.	Limiti della osservazione	Medie	Calcolati
(100) : (110)	14	45°,49′ — 46°,24′	46°,3′	*
(110) : (111)	9	17, 47 — 18, 17	18, 2	*
(111) : (001)	9	47, — 47, 58	47, 30	47°,40′
(110) : $(11\bar{3})$	4	67, 7 — 67, 19	67, 11	67, 8
$(\bar{1}00)$: (001)	4	53, 29 — 53, 44	53, 38	*
(001) : $(\bar{1}01)$	6	89, 12 — 89, 47	89, 26	89, 15
(100) : (111)	4	40, 4 — 40, 12	40, 8	40, 9

Cristalli incolori trasparenti, quasi sempre tabulari secondo (001), qualche volta allungati secondo l'asse *z*.

Sfaldatura perfetta secondo (001).

Sulla faccia (110) una direzione di massima estinzione per la luce del sodio, fa collo spigolo $[110 : 1\bar{1}0]$ un angolo di 16°,20′ circa, verso l'angolo piano $[110 : 1\bar{1}0] : [110 : 111]$.

Il *cloridrato*, $C^9N^4H^{10} . HCl, H^2O$, si ottiene sciogliendo la base in acido cloridrico concentrato, in cui è molto solubile. Evaporando il solvente si depone in bei cubetti, molto solubili nell'acqua, e che contengono acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2078 di sostanza, seccata all'aria, nel dosamento del cloro col metodo di Volhard, consumarono c. c. 9,15 di soluzione $\frac{NO^3Ag}{10}$ corrispondenti a gr. 0,03248 di cloro.

Gr. 0,1692 di sostanza, seccata all'aria, hanno perduto a 100° gr. 0,0136 di acqua.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
Cl =	15,63	15,53
H^2O =	8,03	7,87

Il *cloroplatinato*, $(C^9N^4H^{10}.HCl)^2PtCl^4$, precipita dalla soluzione del cloridrato per l'aggiunta di cloruro platinico. Fu ridisciolto in acido cloridrico, da cui cristallizza in lunghi e grossi prismi, aranciati e fusibili a 245°.

Gr. 0,322 di sostanza, dettero gr. 0,0828 di platino.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
Pt =	25,71	25,72

Questo cloroplatinato, scaldato nella stufa, sino alla temperatura di 150° non cambia di peso, ma a 200° comincia a perdere acido cloridrico, e contemporaneamente annerisce, fonde e si decompone.

Anche di questa sostauza l'egregio collega Dr. Ferro ha determinato le costanti cristallografiche e le proprietà ottiche: egli mi ha comunicato quanto segue:

Sistema cristallino: monoclino; *classe:* prismatica.

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 3,21435 : 1 : 4,34494$$

$$\beta = 61^0,40'$$

Forme riscontrate:

(100), (001), ($\bar{1}$01), (110), ($\bar{1}$12)

Angoli	N.	Limiti dell' osservazione	Medie	Calcolati
(100) : (110)	15	70°,25'— 70°,49'	70°,38'	70°,32'
(100) : (001)	8	61, 29 — 61, 49	61, 40	*
(001) : ($\bar{1}$01)	8	72, 58 -- 73, 22	73, 14	*
(110) : (001)	16	80, 47 — 81, 7	80, 54	*
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$2)	4	70, 24 - 71, 46	71	71, 16
(110) : ($\bar{1}$12)	7	34, 54 — 35, 5	35	34, 50
($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$01)	6	68, 14 - 68, 45	68, 34	68, 46

Cristalli di color giallo ranciato, trasparenti, sempre tabulari secondo (001).

Sfaldatura distinta secondo il prisma (110).

Proprietà ottiche: Dispersione inclinata. La bisettrice ottusa (per una luce media) è perpendicolare a (001).

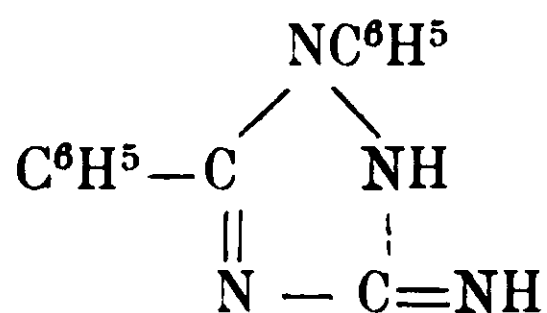
Indice principale di rifrazione $\beta = 1,61554$ per la luce gialla.

Birifrazione positiva.

Pleocroismo accentuato. Le vibrazioni parallele a (010) colorano la 001 in giallo chiaro; le vibrazioni parallele ad y in giallo ranciato.

Osservando le figure di corrosione che si riuscì a produrre sulla 001 e sulla $00\bar{1}$ si conclude facilmente che i cristalli appartengono alla classe prismatica del sistema monoclino.

(1 - 5) Difenil - 3 imidotriazolina

```
          NC⁶H⁵
         /    \
C⁶H⁵—C        NH
      ||       |
      N   —   C=NH
```

Provai in primo luogo a far reagire il cloridrato di fenilamidoguanidina e benzoato sodico coll'acido benzoico, ma ebbi un prodotto scuro, catramoso, da cui non riuscii a separare la sostanza cercata. La reazione si compie invece molto bene adoperando il cloruro di benzoile, nel qual caso invece di aver subito la base, si ricava il suo derivato dibenzoilico, dal quale poi, per saponificazione, si ottiene la *difenilimidotriazolina.*

Dibenzoil-difenilimidotriazolina. $(C^6H^5)^2 : C^2N^4 : (CO . C^6H^5)^2$. Quantità equimolecolari di cloridrato di fenilamidoguanidina e di benzoato sodico furono scaldate con un eccesso di cloruro di benzoile, in bagno di acido solforico a ricadere A 118^0 la massa solida comincia a sciogliersi: da 130^0-140^0 si ha un forte sviluppo di bollicine gasose accompagnate da schiuma e contemporaneamente tutta la massa viene disciolta, ad eccezione di una piccola quantità di cloruro sodico formatosi. Dopo circa due ore di riscalda-

mento, il liquido, non presentando più la riduzione del nitrato di argento ammoniacale dovuta alla fenilamidoguanidina, fu evaporato a secco e ripreso con un leggero eccesso di soluzione potassica. Se si scalda con precauzione per poco tempo, si separa dalla soluzione alcalina la dibenzoildifenilimidotriazolina che fu lasciata sul filtro e cristallizzata parecchie volte dall'alcool, decolorando con un po' di carbone animale. Non ha proprietà acide nè basiche e fonde a 194°-195°.

Gr. 0,1437 di sostanza, fornirono c. c. 15,8 di azoto a 21° e a 754^{mm} corrispondenti a gr. 0,018187.

E su 100 parti:

		trovato	calcolato p. $C^{28}N^4H^{20}O^2$
N	=	12,65	12,61

La *difenilimidotriazolina*, $C^2N^4H^2(C^6H^5)^2$, la ottenni saponificando all'ebollizione il derivato dibenzoilico colla potassa acquosa. La base rimane indisciolta e si separa per filtrazione, mentre il liquido alcalino saturato con acido cloridrico dà un notevole precipitato di acido benzoico che fu identificato col punto di fusione e colle altre sue proprietà. La difenilimidotriazolina così ottenuta fu purificata cristallizzandola dall'alcool ove è molto solubile e da cui si separa in larghe lamine fusibili a 156° senza decomposizione.

Gr. 0,261 di sostanza, fornirono gr. 0,6825 di anidride carbonica e gr. 0,1223 di acqua.

Gr. 0,223 di sostanza, fornirono c. c. 45,4 di azoto a 22° e a 759^{mm} corrispondenti a gr. 0,05215.

E su 100 parti:

		trovato	calcolato
C	=	71,31	71,18
H	=	5,21	5,08
N	=	23,52	23,72

La difenilimidotriazolina non mostra, come gli altri derivati, evidenti proprietà basiche: è quasi insolubile in acidi minerali diluiti e non dà picrato nè cloroplatinato. È solubilissima, anche a

freddo, nel cloroformio, molto nell'alcool e nell'etere, pochissimo nell'acqua.

Il Dottor Ferro mi ha comunicato i seguenti dati intorno alle costanti cristallografiche e alle proprietà ottiche di questa sostanza:

Sistema cristallino: monoclino; *classe:* prismatica.

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,88175 : 1 : 0,77171$$
$$\beta = 82^0,6'$$

Forme riscontrate:

(100), (010), (001), (101), (110).

Angoli	N.	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati
(100) : (101)	6	44⁰,15′ — 44⁰29′	44⁰,22′	*
(101) : (001)	6	37, 11 — 38, 11	37, 44	*
(100) : (110)	8	40, 47 — 41, 27	41, 8	*
(110) : (001)	4	83. 58 — 84, 34	84, 15	84⁰,3′
(110) : (101)	3	57, 20 — 57, 42	57, 28	57, 25

Cristalli incolori, trasparenti, fragili; tabulari secondo (100) oppure allungati secondo l' asse *z*. Non fu possibile rintracciare in essi sfaldatura di sorta.

Proprietà ottiche: Dalla faccia 100 esce obbliquamente un solo asse ottico, per cui i piani assiali sono paralleli a (010).

Indice di rifrazione $\beta = 1,7339$ per una luce gialla.

Dalle figure di corrosione determinate sulla 100 e sulla $\bar{1}00$ si deduce che i cristalli appartengono alla classe prismatica.

Diacetil-difenilimidotriazolina, $(C^6H^5)^2 : C^2N^4 : (CO . CH^3)^2$. Gr. 5

di difenilimidotriazolina furono fatti bollire a ricadere con un eccesso di anidride acetica per circa un'ora e mezza. Quindi fu scacciata a b. m. tutta l'anidride acetica rimasta, e il residuo fu ripreso con poco alcool e sbattuto con bacchetta di vetro. Si formò una sostanza cristallina che fu separata colla filtrazione e ricristallizzata dalla ligroina, ove è un po' meno solubile che nell'alcool. Si ottiene così la diacetil-difenilimidotriazolina in aghi riuniti a stella, splendenti e fusibili a 119°.

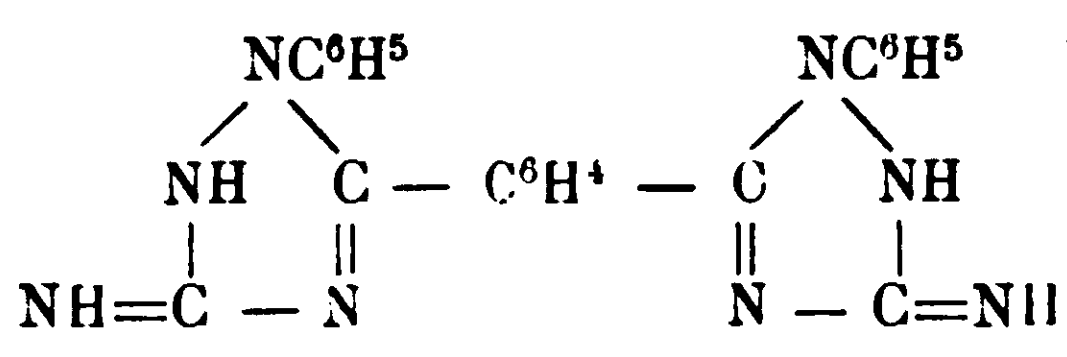
Gr. 0,2565 di sostanza, dettero c. c. 39,5 di azoto a 23° e a 755^{mm} corrispondenti a gr. 0,045225.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	17,63	17,50

La diacetildifenilimidotriazolina è molto solubile nell'alcool, nel cloroformio, nel benzolo e un po' meno nella ligroina. Se si fa bollire con acqua, perde acido acetico e si trasforma nella difenilimidotriazolina che si separa dalla soluzione acquosa nei soliti cristalli fusibili a 156°.

(5 - 5) fenilen - bis 1 fenil - 3 imidotriazolina

```
         NC⁶H⁵                          NC⁶H⁵
        /    \                         /    \
      NH      C — C⁶H⁴ — C      NH
       |      ||                ||       |
NH=C   —  N                N  —  C=NH
```

La reazione fu dapprima provata, senza risultato, col cloridrato di fenilamidoguanidina, col ftalato potassico e con l'anidride ftalica. Per ottenere la sostanza cercata bisogna impiegare il cloruro di ftalile invece dell'anidride ftalica: il rendimento è molto scarso e difficile ne è la separazione dal prodotto greggio della reazione.

Quantità corrispondenti di cloridrato di fenilamidoguanidina e di ftalato potassico, intimamente mescolati e ben secchi, furono scaldati in bagno di acido solforico con un eccesso di cloruro di ftalile. Subito si sviluppano dei vapori di acido cloridrico e a 100°-120° la reazione si fa molto viva con formazione di schiuma. Pas-

sato il periodo più vivo della reazione ho mantenuto la temperatura a 150^0, finchè la miscela non dava più la riduzione del nitrato d'argento ammoniacale. La massa, raffreddata, resta pastosa. Fu estratta ripetute volte con molta acqua bollente, finchè restò una parte insolubile non cristallina, dalla quale non riuscii a separare nessun prodotto definitivo. La soluzione acquosa evaporata lasciò un residuo sciropposo, il quale, diluito nuovamente in poca acqua, fu trattato con acido cloridrico concentrato e caldo. Si separò allora molto acido ftalico che fu allontanato colla filtrazione, e identificato dal punto di fusione. La soluzione cloridrica, alcalinizzata con potassa, dette una sostanza cristallina che raccolsi e cristallizzai dall'alcool, decolorando con carbone animale. Si ottiene così dalla soluzione alcoolica molto concentrata la *fenilenbisfenilimidotriazolina*, in lamelle aghiformi, ancora un po' gialline e fusibili a 261^0 senza decomposizione.

Gr. 0,1802 di sostanza, dettero gr. 0,442 di anidride carbonica e gr. 0,0762 di acqua.

Gr. 0,1980 di sostanza, dettero c. c. 47,8 di azoto a 15^0 e a 753^{mm} corrispondenti a gr. 0,0561.

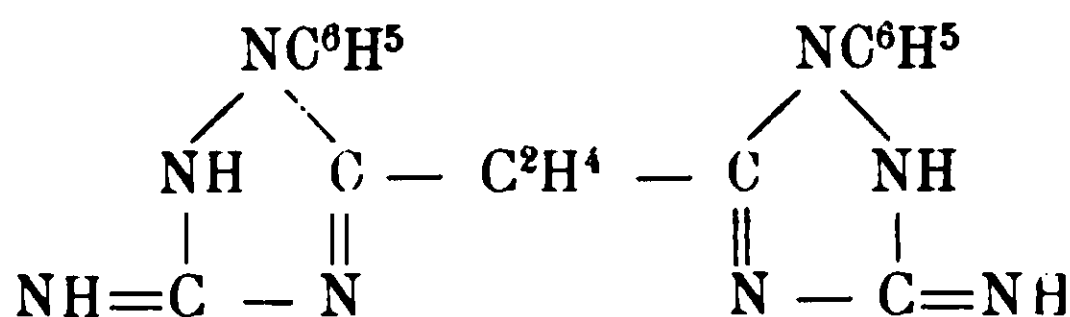
E su 100 parti:

	trovato		calcolato
	I	II	
C =	66,89	—	67.00
H =	4,69	—	4,57
N =	—	28,33	28,42

È quasi insolubile in acqua ed etere, discretamente solubile, a caldo, in alcool e in cloroformio.

Ha funzione basica, si scioglie cioè facilmente negli acidi minerali e ne riprecipita colla potassa.

(5-5) *Etilen-bis-1 fenil-3 imidotriazolina*

```
          NC⁶H⁵                      NC⁶H⁵
         /    \                     /    \
       NH      C — C²H⁴ — C      NH
       |       ||               ||      |
   NH=C   —   N                N  —  C=NH
```

Quantità corrispondenti di cloridrato di fenilamidoguanidina e di succinato potassico ben secchi, furono scaldati con un eccesso di cloruro di succinile in bagno di acido solforico a ricadere. Si ha subito sviluppo di vapori di acido cloridrico, i quali aumentano a 90°, finchè a 120° la reazione è molto energica con produzione di schiuma. Ho scaldato la miscela a questa temperatura, finchè non presentò più la riduzione del nitrato d' argento ammoniacale (3 ore circa in una preparazione fatta con gr. 4 di cloridrato), quindi ho alcalinizzato con potassa e scaldato a b. m. Si separò la *etilenbisfenilimidotriazolina* che fu purificata cristallizzandola parecchie volte dall'alcool e decolorando con carbone animale. Essa è quasi insolubile nell'acqua, nel cloroformio e nel benzolo: nell'alcool si scioglie ben poco e si ottiene in bei aghetti fusibili poco nettamente circa a 390°.

Gr. 0,1280 di sostanza, dettero c. c. 36,3 di azoto a 24° e a 758^{mm} corrispondenti a gr. 0,04158.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	32,49	32,36

Il *picrato* si ottiene sciogliendo la base in acido cloridrico diluito ove è solubilissima e aggiungendo una soluzione di acido picrico. Il *picrato di etilenbisfenilimidotriazolina*, $C^{18}N^{8}H^{18}(C^{6}N^{3}H^{3}O^{7})^{2}$, dopo alcune cristallizzazioni dall'alcool si presenta in bei cristalli fusibili a 245° con decomposizione.

Gr. 0,1645 di sostanza, dettero c. c. 35 di azoto a 26° e a 758^{mm} corrispondenti a gr. 0,03982.

E su 100 parti:

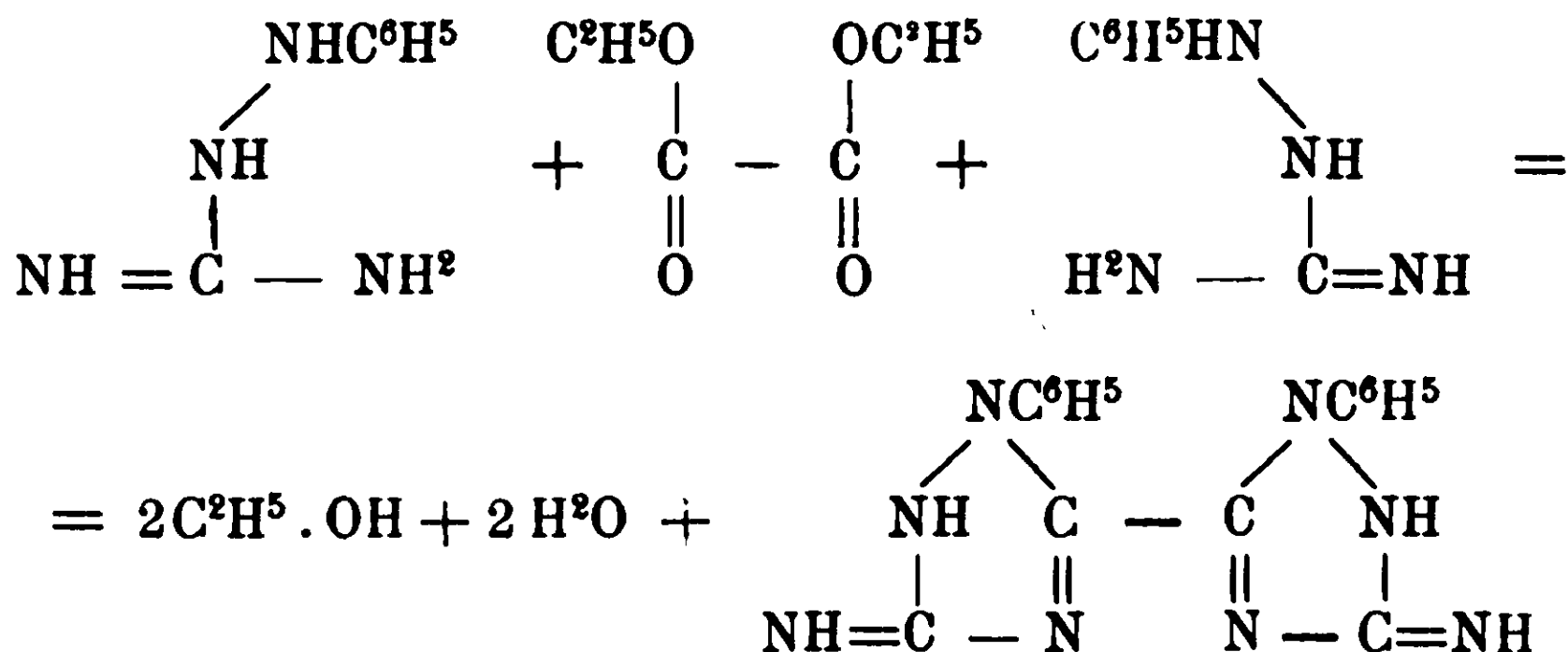
	trovato	calcolato
N =	24,20	24,37

È discretamente solubile in alcool e cloroformio, pochissimo solubile in acqua, etere e benzolo.

Azione dell'etere ossalico sulla fenilamidoguanidina.

Allo scopo di ottenere la bisfenilimidotriazolina, ho fatto reagire la fenilamidoguanidina coll'etere ossalico, sperando che la reazione avvenisse secondo il seguente schema

$$\begin{matrix} & NHC^6H^5 & & C^2H^5O & & OC^2H^5 & & C^6H^5HN & \\ & / & & | & & | & & \backslash & \\ & NH & + & C & - & C & + & NH & = \\ & | & & \| & & \| & & | & \\ NH = C & - NH^2 & & O & & O & H^2N - & C{=}NH & \end{matrix}$$

$$= 2C^2H^5.OH + 2H^2O + \begin{matrix} & NC^6H^5 & & NC^6H^5 & \\ NH & C & - & C & NH \\ | & \| & & \| & | \\ NH{=}C & - N & & N - & C{=}NH \end{matrix}$$

ma, come già dissi al principio, il composto cercato non si forma. Se la reazione non si prolunga di troppo, si ottiene la ossalildifenilamidoguanidina, mentre se si prolunga il riscaldamento a una temperatura più elevata si ottiene soltanto la fenilimidotriazolina.

Gr. 4 di cloridrato di fenilamidoguanidina, mescolata intimamente con gr. 1,12 di carbonato sodico secco, furono trattati con etere ossalico in eccesso, in un palloncino scaldato a bagno di acido solforico e congiunto con refrigerante a ricadere. Già a freddo la massa rigonfia per sviluppo di anidride carbonica, che aumenta scaldando il bagno: si mantiene la temperatura verso 150° per poco più di un'ora e quindi si seguita il riscaldamento alla stessa temperatura e senza refrigerante per scacciare l'eccesso di etere ossalico. Il prodotto ripreso con acqua dà con acido picrico un abbondante precipitato, che, purificato dall'alcool, ove è molto solubile, si ottiene in cristalli fusibili a 174° (il picrato di fenilamidoguanidina fonde a 193° e quello di fenilimidotriazolina fonde a 220°). Trattato con potassa e nitrato d'argento ammoniacale dà riduzione di argento, mentre la fenilimidotriazolina e composti analoghi non riducono. Queste proprietà, come pure i risultati dell'analisi corrispondono al *picrato* di *ossalilfenilamidoguanidina*, $C^2O^2(NC^6H^5NH.C(NH).NH^2)^2.2C^6N^3H^3O^7$.

Gr. 0,1447 di sostanza, dettero c.c. 29,5 di azoto a 10° e a 751^{mm} corrispondenti a gr. 0,035137.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	24,28	24,13

Non avendo in tal modo ottenuto il prodotto cercato, ho rifatto la reazione prolungando il riscaldamento ad una temperatura più elevata, sperando che il derivato ossalico, il quale rappresenta la prima fase della reazione, eliminasse acqua, formando i due nuclei triazolinici. Invece ottenni la fenilimidotriazolina, che ho già descritta nel precedente lavoro. In questa reazione dunque il derivato ossalico della fenilamidoguanidina deve essersi decomposto, dando luogo, per eliminazione di anidride carbonica, al derivato formilico, il quale poi si trasformò nella fenilimidotriazolina, secondo la reazione già descritta.

La miscela di cloridrato di fenilamidoguanidina, carbonato sodico ed etere ossalico venne questa volta scaldata fra 150°-160° per 18 ore e dette sempre la riduzione del nitrato d'argento ammoniacale. Scacciai allora tutto l'eccesso di etere ossalico e il residuo lo scaldai a 180°: si notò uno svolgimento gassoso, mentre la massa che era prima fluida si fece più consistente. Dopo poco più di un'ora la sostanza è quasi solida, lo sviluppo gassoso è cessatò e il prodotto non riduce più. Trattato con potassa, a caldo, si separa una sostanza scura che venne purificata cristallizzandola dal benzolo e decolorando con carbone animale. Si ebbe così in aghi fusibili a 150°, che presentano tutte le caratteristiche della *fenilimidotriazolina*.

Gr. 0,1848 di sostanza, dettero c. c. 53,6 di azoto a 10° e a 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,064637.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^8N^4H^8$
N =	34,97	35,00

Venne anche preparato il cloridrato e il picrato di questa so-

stanza e anch'essi si mostrarono perfettamente identici a quelli di fenilimidotriazolina che furono descritti nel precedente lavoro.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova. Ottobre 1898.

Ricerche sull'azione dei ioduri alcoolici sugli indoli.

Sulla α-ββ-trimetilindolenina;

Memoria di G. PLANCHER e D. BETTINELLI.

(*Giunta il 15 ottobre 1898*).

In una memoria precedente uno di noi, condensando il fenilidrazone del metilisopropilchetone, con cloruro di zinco alcoolico ha preparato la *trimetilindolenina* già prima ottenuta ossidando con permanganato la *α-ββ-trimetilindolina* di Ferratini.

Per l'interesse che presenta questa base, che in piccola quantità si forma anche per azione del ioduro di metile sul metilchetolo, e per l'analogia colla *ββ-dietil-α-metilindolenina*, già studiata da uno di noi abbiamo creduto opportuno di riprenderne lo studio.

Nel ripeterne la preparazione dal fenilidrazone del metilisopropilchetone, abbiamo separato il suo composto doppio che forma col cloruro di zinco e che è il prodotto immediato della sua sintesi e l'abbiamo analizzato. La sua composizione corrisponde alla formola

$$ZnCl_2(C_{11}H_{13}N)_2$$

Da esso abbiamo liberato la base e dopo averla purificata convertendola nel suo picrato fusibile a 157°-158°, l'abbiamo analizzata e ne abbiamo determinato il peso molecolare che fu trovato corrispondente a

$$C_{11}H_{13}N \quad .$$

Essa adunque al contrario della base di Brunner

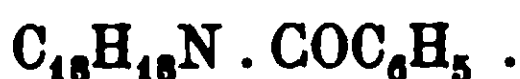
$$(C_{10}H_{11}N)_2$$

esiste allo stato monomolecolare.

Nella nuova preparazione abbiamo potuto ottenere del prodotto indolieo e l'abbiamo identificato coli'α-β-dimetiliodolo.

Una notevole differenza nella benzoilazione presentò questa base rispetto alla ββ-dietil-α-metilindolinina.

Quella dà un benzoilderivato che corrisponde alla formola

$$C_{13}H_{16}N \,.\, COC_6H_5 \,.$$

Questa invece diede un derivato che corrisponde alla formola

$$C_{11}H_{13}N \,.\, COC_6H_5 \,.\, H_2O$$

in altre parole contiene una molecola d'acqua in più.

Esso si forma per l'azione del cloruro di benzoile sulla base in presenza di potassa concentrata (20 %), quindi non può essere un benzoato, bisognerebbe quindi ritenerlo come proveniente dall'addizione dell'acido benzoico al doppio legame della base. Scaldato non perde acqua. Il suo peso molecolare corrisponde alla formola soprascritta. Noi ne avremmo approfondito lo studio, se uno di noi non fosse costretto ad abbandonare questo laboratorio, e non avessimo dovuto troncare lo studio di questo derivato e le altre ricerche che qui descriveremo che non possono dirsi complete.

Abbiamo dapprima tentato l'ossidazione della base con permanganato ma non abbiamo avuto risultati soddisfacenti.

L'azioue dell' acido nitroso invece ha avuto un esito analogo a quello del dietilmetilindolenina.

Per azione di questo reattivo sulla trimetilindolenina si forma la dimetilindolenilformossima, che disidratata con anidride acetica, fornisce il nitrile dell'acido dimetilindolenincarbonico.

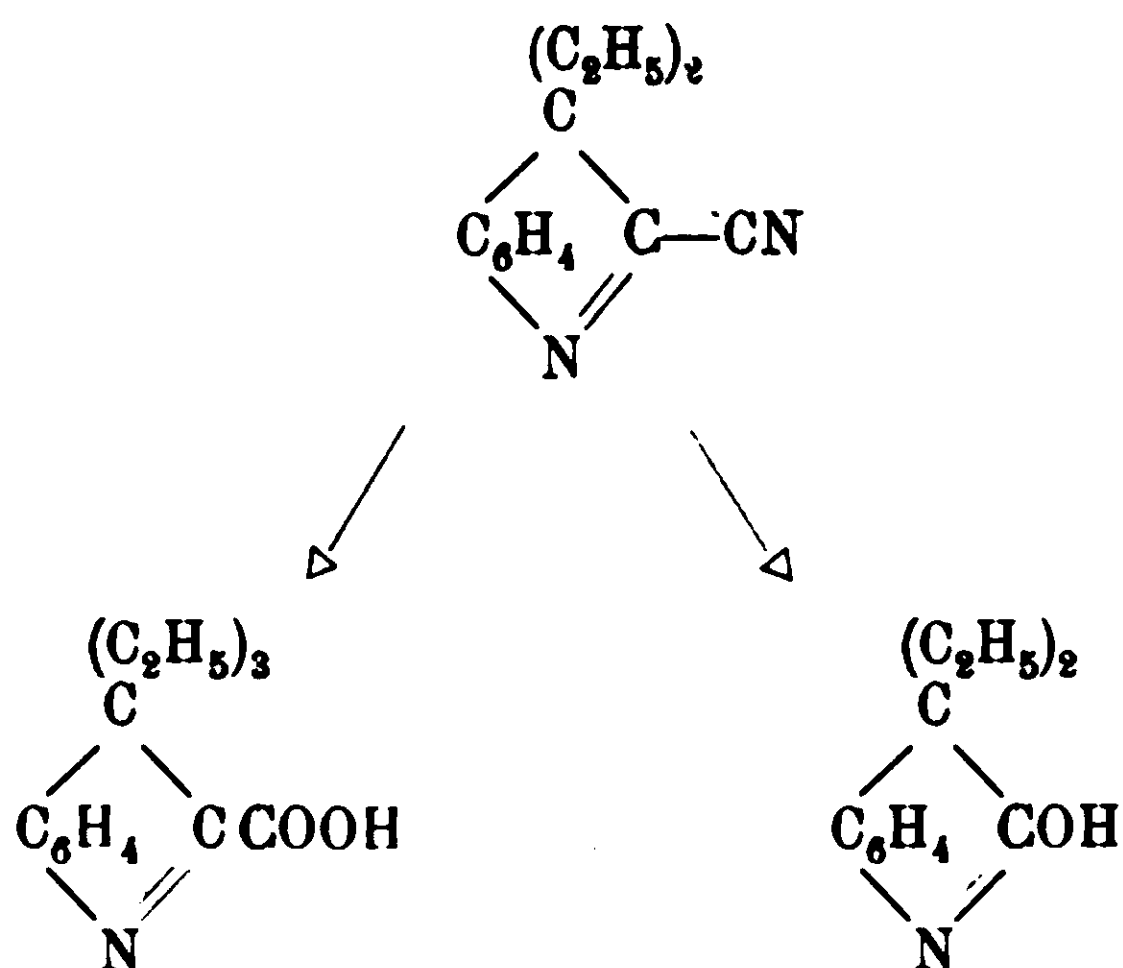
A quest'acido noi speravamo di arrivare saponificando il nitrile, ma finora riuscirono vani i tentativi diretti a questo scopo.

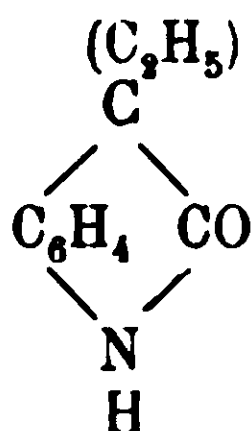
Come uno di noi ha dimostrato il nitrile ottenuto dalla ββ-dietilindolenin-α-formossima bollito con potassa alcoolica viene idrolizzato in due modi differenti:

$(C_2H_5)_2$
C
/ \
C_6H_4 C—CN
\ //
N

/ \
▷ ◁

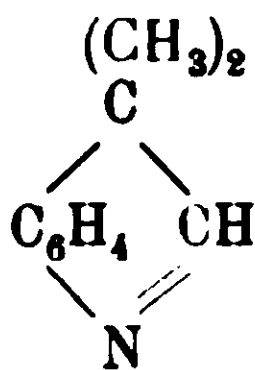
$(C_2H_5)_3$
C
/ \
C_6H_4 C COOH
\ //
N

$(C_2H_5)_2$
C
/ \
C_6H_4 COH
\ //
N

vale a dire dà l'acido ββ-dietilindolenin-α-carbonico da una parte e dall'altra dà la dietil-α-ossindolenina corrispondente, che possiede anche come sempre succede in tali casi la formola tautomera

(C_2H_5)
C
/ \
C_6H_4 CO
\ /
N
H

cioè di ββ-*dietilindolinone.*

Il nitrile ottenuto per identica via dalla trimetilindolenina cioè il dimetilindolenilnitrile, per lo stesso trattamento dà quasi esclusivamente l'ossiderivato corrispondente, che fu riconosciuto identico al ββ-*dimetilindolinone* di Brunner.

Tenteremo per altre vie di ottenere l'acido dimetilindolenilcarbonico allo scopo di vedere se per eliminazione di acido carbonico si ottiene da esso la indolenina

$(CH_3)_2$
C
/ \
C_6H_4 CH
\ //
N

o la sua trimera.

Studi ulteriori sulla ossima sono in corso e verranno proseguiti da uno di noi.

CONDENSAZIONE DEL FENILIDRAZONE DEL METILISOPROPILOHETONE CON CLORURO DI ZINCO ALOOOLICO.

Questa condensazione fu ripetuta come è già stata descritta e il composto doppio di zinco e della base fu sottoposto ad analisi. Esso diede numeri corrispondenti alla formola

$$ZnCl_2(C_{11}H_{13}N)_2$$

Infatti:

I. Gr. 0,2491 di sostanza diedero gr. 0,5317 di CO_2 e gr. 0,1384 di H_2O.

II. Gr. 0,2490 di sostaoza diedero 13,4 ccm. di N misurato a 753 mm. di pressione e a 12°.

III. Gr. 0,3469 di sostanza diedero gr. 0,2180 di AgCl.

IV. Gr. 0,3673 di sostanza diedero gr. 0,0675 di ZnO.

In 100 parti:

	Trovato				Calcolato per $ZnCl_2(C_{11}H_{13}N)_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	58,21	—	—	—	58,06
H	6,02	—	—	—	5,76
N	—	6,32	—	—	6,17
Cl	—	—	15,55	—	15,59
Zn	—	—	—	14,77	14,97

La base ottenuta da questo composto doppio, seccata nel modo solito e distillata venne convertita nel suo picrato fusibile a 158°.

Dal picrato puro si ricuperò la base distillandolo al vapor d'acqua in presenza di carbonato sodico.

Essa venne estratta dal distillato mediante ripetuti trattamenti con etere, fu seccata con potassa fusa ed in seguito distillata in

corrente secca d'idrogeno. Bolle esattamente a 228-229° e a 744 mm. di pressione.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

1) Gr. 0,2090 di sostanza diedero gr. 0,6377 di CO_2 e gr. 0,1655 di H_2O.
2) Gr. 0,1907 di sostanza diedero ccm. 15 di N misurato alla pressione di 749 e alla temperatura di 12°.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}N$
	I.	II.	
C	83,23	—	83,02
H	8,59	—	8,18
N	—	9,17	8,82

La determinazione del peso molecolare eseguita col metodo crioscopico diede il seguente risultato:

Solvente: Benzolo

$$C_{11}H_{13}N = 159$$

	Concentrazione	Abbassamento	Pm(K = 50)
1)	1,0372	0,33	157
2)	2,2369	0,72	155.

Nella memoria precedente in cui è descritta questa sintesi della trimetilindolenina, uno di noi ha accennato ad una piccola quantità d'indolo che si forma insieme alla base. Esso fu da noi ripreso in esame.

Esso rimane indietro trattando il prodotto greggio della condensazione con acido cloridrico diluito e viene estratto con etere.

Il residuo dell'etere seccato, si presenta solido.

Il suo punto di fusione e quello del suo picrato, come pure i dati analitici mostrano che esso è il *βα-dimetilindolo.*

Infatti cristallizzato ripetutamente dall'etere petrolico si ottiene in foglietto di splendore madreperlaceo fondenti a 102-103°. Trat-

tato con acido picrico in soluzione benzolica diede un picrato color granato fusibile a 157 (1).

L'analisi diede i seguenti numeri:

Gr. 0,1648 di sostanza diedero gr. 0,5007 di CO_2 e gr. 0,1155 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{11}N$
C	82,88	82,73
H	7,79	7,58

Benzoilazione della trimetilindolenina.

Si fa agitando la base, sospesa in una soluzione di soda al 20 %, con 6 volte il suo peso di cloruro di benzoile ed usando le solite cautele.

Il prodotto si presenta solido e viene separato per filtrazione, e lavato ripetutamente con acqua.

Seccato nel vuoto e polverizzato è quasi insolubile in benzolo e in etere di petrolio. Venne purificato cristallizzandolo dall'alcool bollente. Si presenta in bei aghi bianchissimi che si fondono a 183°.

I risultati dell'analisi e della determinazione di peso molecolare corrispondono alla formola

$$C_{11}H_{13}N \, . \, C_7H_6O_2$$

1) Gr. 0,2482 di sostanza diedero gr. 0,7001 di CO_2 e gr. 0,1528 di H_2O.

2) Gr. 0,2454 di sostanza diedero ccm. 10,9 di N misurati alla pressione di 752 mm. e alla temperatura di 11°.

In 100 parti:

(1) E. Fischer Liebig's Annalen 236-129 — K. Brunner. Monatsh. d. Chem. 16-187 — Wolff. Ber. der d. Chem. Gesell. 21-125.

	Trovato		Calcolato	
	I.	II.	per $C_{18}H_{19}NO_2$	per $C_{18}H_{17}NO$
C	76,95	—	76,82	82,09
H	6,89	—	6,81	6,51
N	—	5,02	4,98	5,30

Oltrecchè per la sua composizione, esso differisce dal prodotto di benzoilazioοe delia dietilmetilindolenina ([1]) per il fatto di essere incoloro, mentre l'altro, come ho potuto constatare in una recente preparazione, conserva sempre una leggerissima tinta gialla.

Una determinazione di peso molecolare ha dato il seguente risultato.

Solvente: Bromoformio.

Concentrazione	Abbassamento	Pm (K = 144)
2,37	0,12	284

Calcolato per $C_{18}H_{19}NO_2$, Pm = 281.

Esso è stabile al permanganato. Scaldato alla sua temperatura di fusione non si altera.

La potassa alcoolica al 20 % a freddo la lascia inalterato, a caldo lo saponifica rigenerando la base riconoscibile a mezzo del suo picrato fusibile a 158°. Viene saponificato facilmente anche dagli acidi.

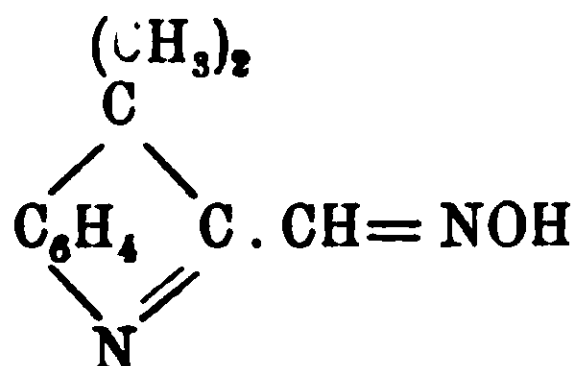
Il suo modo di formazione e le sue proprietà fanno escludere che si tratti di un benzoato. Sembra invece più probabile che esso risulti dalla addizione del cloruro acido al doppio legame e successiva saponificazione del residuo alogenico.

Questo diverso modo di comportarsi delle due indolenine omologhe richiede ancora di essere chiarito maggiormente.

([1]) Ciamician e Plancher. Gazz. Chim. It., 27, a, 400

AZIONE DELL'ACIDO NITROSO SULLA TRIMETILINDOLENINA.

ββ-*Dimetilindolenina-α-formossima.*

$$
\begin{array}{c}
(CH_3)_2 \\
C \\
/ \quad \backslash \\
C_6H_4 \quad C.CH{=}NOH \\
\backslash \quad /\!/ \\
N
\end{array}
$$

Questa reazione si opera in soluzione acetica come s'è fatto per la sua omologa dietilica.

Si scioglie la base in 10 volte il suo peso di acido acetico glaciale e quindi si tratta con nitrito potassico in soluzione concentrata acquosa, evitando che la miscela si riscaldi.

Comincia presto a separarsi un corpo cristallino colorato in giallo dalle impurità, e assai voluminoso. Dopo un'ora circa di riposo viene filtrato alla pompa aspirante e si lava a più riprese con acido acetico sempre più diluito. Con questo lavamento esso perde la maggior parte delle sue impurità coloranti e i prodotti nitrosi trattenuti.

Si secca nel vuoto in presenza di calce viva, e si polverizza finamente. Si lava in questo stato con etere di petrolio evitando un riscaldamento prolungato, e con questa stessa cautela viene poscia cristallizzato da una miscela di benzolo ed etere di petrolio. Puro fonde a 156° ed è costituito da aghi o prismetti bei bianchi e ben definiti.

All'analisi ha dato numeri che concordano colla formola

$$C_{11}H_{11}(=NOH)N.$$

Infatti:

1) Gr. 0,1897 di sostanza diedero gr. 0,4864 di CO_2 e gr. 0,1163 di H_2O.
2) Gr. 0,2132 di sostanza diedero ccm. 27,2 di N misurato alla pressione di 751 mm. e alla temperatura di 12°.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O$
	I.	II.	
C	70,40	—	70,20
H	6,70	—	6,42
N	—	14,95	14,89

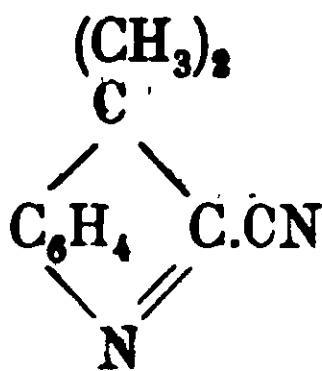
Essa è solubile negli alcali caustici e viene riprecipitato dall'acido carbonico. Quando è pura si conserva bene.

È meno stabile della dietilindoleninformossima e facilmente il prodotto greggio si altera scaldandolo, anche in seno ai solventi se prima non si è avuto cura di togliersi i prodotti nitrosi che trascina seco.

Le sue proprietà sono quelle di un'aldossima.

AZIONE DELL'ANIDRIDE ACETICA SULL'OSSIMA.

ββ-dimetilindolenin-α-formonitrile.

$$C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ N \end{matrix} C.CN$$

La dimetilindoleninformossima venne scaldata per tre ore a bagno ad olio con nn eccesso di anidride acetica, a 150° circa (temperatura del bagno ad olio). Il prodotto della reazione venne diluito con acqua e alcalizzatò per digestione con carbonato sodico. Mediante distillazione al vapor d'acqua si ottiene un prodotto oleoso, incoloro, di gratissimo odore che ricorda alquanto quello del suo omologo descritto e preparato da Plancher, e più pesante dell'acqua, che fu estratto con etere.

Seccato con carbonato potassico calcinato venne poi distillato a pressione ridotta.

Bolle a 150-151° e a 30 mm.

Fu sottoposto all'analisi, e la sua composizione risultò corrispondente alla formola soprascritta.

1) Gr. 0,2560 di sostanza diedero gr. 0,7244 di CO_2 e gr. 0,1413 di H_2O.
2) Gr. 0,2387 di sostanza diedero ccm. 34,4 di N misurato a 752 mm. di pressione e a 17°.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{10}N_2$
	I.	II.	
C	77,63	—	77,64
H	6,13	—	5,88
N	—	16,54	16,48

Questo nitrile è solubile negli ordinarii solventi organici, si conserva assai bene. Distillato a pressione ordinaria si decompone per la massima parte.

Addiziona l'idrossilammina.

Azione della potassa alcoolica sul nitrile.

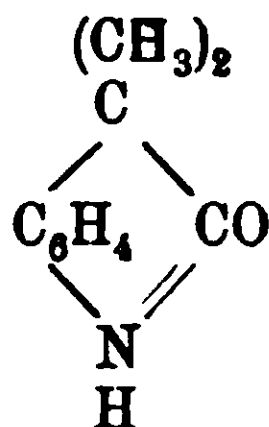
Il nitrile venne bollito a ricadere con potassa alcoolica al 20 %. Dopo 12 ore l'odore del nitrile era scomparso e si sospese il riscaldamento.

Distillando il prodotto al vapor d'acqua, dopo che l'alcool fu scacciato si presentarono alla superficie del liquido dei cristalli di forma tendente al cubo. Dopo raffreddamento furono separati mediante filtrazione. Il filtrato concentrato venne acidificato con acido cloridrico e non diede che un lieve intorbidamento, si potè però notare lo sviluppo di acido cianidrico.

L'acido indolenincarbonico corrispondente al nitrile non si era quindi formato in quantità apprezzabili e neppure estraendo con etere si potè avere una quantità significante di prodotto solubile nei carbonati, sicchè si può dire che la reazione dà luogo quasi esclusivamente al primo prodotto.

Fu quindi tentata l'azione dell'acido cloridrico al 10 % sul nitrile. Dopo prolungata ebullizione in apparecchio a ricadere, durante la quale fu avvertita l'eliminazione di acido cianidrico, il prodotto si lasciò raffreddare. Precipitò allora, anche coll'aiuto della diluizione con acqua, lo stesso derivato ottenuto sopra.

Lo studio fattone venne a dimostrare che esso è il dimetilindolinone di Brunner [1].

```
   (CH3)2
     C
    / \
C6H4   CO
    \ //
     N
     H
```

Cristallizzato dall'alcool bollente si separò in bellissimi cristalli ben sviluppati che dopo varie cristallizzazioni vennero seccati nel vuoto e fondono a 152-153°.

Le risultanze delle analisi corrisposero alle aspettative:

1) Gr. 0,3876 di sostanza diedero gr. 1,0616 di CO_2 e gr. 0,2426 di H_2O.

2) Gr. 0,1891 di sostanza diedero gr. 0,5179 di CO_2 e gr. 0,1192 di H_2O.

3) Gr. 0,1164 di sostanza diedero ccm. 8,9 di N misurati a 752,5 mm. di pressione e alla temperatura di 17,6°.

In 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{10}H_{11}NO$
	I.	II.	III.	
C	74.67	74,71	—	74,59
H	6,98	7,06	—	6,89
N	—	—	8,72	8.69

Questo indolinone dà con acido solforico e bicromato potassico una colorazione rosso cremisi, come ha notato anche Brunner, che lo ha preparato la prima volta condensando con calce la isobutirilfenilidrazide [2].

[1] Monatsh. der Chem. 18-99.
[2] Loco citato.

Non ostante una lieve differenza nel punto di fusione (Brunner dà 151°), la sua identità venne dimostrata anche dal suo mononitro e dal suo bibromoderivato che abbiamo preparato secondo le prescrizioni di questo autore, e che fondono rispettivamente a 259° e a 183°. I preparati di Brunner fondono a 258° e a 181°. Queste differenze non dipendono da errore del termometro, avendo anche noi operato con termometro corretto; non è del resto la prima volta che si sono riscontrati per identici derivati punti di fusione alquanto più alti di quelli dati da Brunner; in questo caso però le differenze sono assai piccole.

Il D.r Boeris ha avuto la gentilezza di misurare il nostro preparato e di confrontare i risultati delle sue osservazioni con quelle fatte da Graber sul dimetilindolinone di Brunner ([1]).

Da esse l'identità risulta perfetta.

I cristalli furono ottenuti dall'etere acetico.

Sistema cristallino: trimetrico.

$$a : b : c = 0,8521 : 1 : 0,7212.$$

Forme osservate: [100] [110] [010] [101] [111] [011].

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calc.	N.
(100) : (110)	40°16′ — 40°37′	40°26′	*	12
(011) : (0$\bar{1}$1)	71 24 — 71 47	71 36	*	10
(110) : (101)		60 20	60°,33′	1
(101) : (011)		51 52	51, 45	1
(011) : (110)	67 43 — 67 59	67 50	67, 42	10
(100) : (111)		55 29	55, 32	1
(111) : (011)		34 44	34, 28	1
(101) : (111)		28 46	28, 50	1
(111) : (010)		60 50	61, 10	1
(111) : (110)		42 7	41, 58	1
(011) : (010)		54 20	54, 12	1

([1]) Monasth. f. Chem.

Le costanti di Graber sono

$$a : b : c \; 0{,}8496 : 1 : 0{,}7219$$

e gli angoli fondamentali

$$(110) : (100) = 40^{0},21'$$
$$(011) : (0\bar{1}1) = 71^{0},39'$$

Concordano anche le direzioni di sfaldatura che nel nostro caso è perfettamente secondo [100] e [010], imperfetta secondo [001], e le proprietà ottiche. Infatti si ha: piano degli assi ottici [001]; bisettrice acuta, negativa, normale a [100], $\rho < \nu$.

In una lamina di sfaldatura secondo [100] si misurò

$$2\,E_a = 81^{0},27' \qquad (Na)$$

valore assai vicino a quollo trovato da Graber ed $= 81^{0},48'$.

Le forme [101] [111] sono nuove per questa sostanza.

Il tempo ed il materiale ci sono mancati per poter tentare la saponificazione di questo nitrile con acido cloridrico fumante a freddo. Probabilmente essa potrà dar luogo alla formazione dell'acido ββ-*dimetilindolenin-α-carbonico*. La formazione esclusiva dell' indolinone nei due casi descritti si deve probabilmente al fatto che l' eliminazione di acido cianidrico da questo derivato avviene a temperatura assai più bassa che pel suo omologo dietilico.

Ossidazione della trimetilindolenina *con* $KMnO_4$.

Fallito il tentativo di ottenere dal nitrile l'acido dimetilindolenincarbonico, tentammo di averlo ossidando la trimetilindolenina.

Le condizioni di operazione sono le stesse che uno di noi ha descritto per la dietilmetilindolenina. Siccome però fu notato che questa base si ossida più facilmente della sua omologa fu tentata l'ossidazione anohe a temperatura più bassa (60^{0}).

In ambedue i oasi si ottennero solo piccole quantità di acido. Esso sembra un prodotto assai poco stabile, almeno quando è impuro, e nei trattamenti fatti per purificarlo, non arrivammo a buoni risultati, sia per l'esigua quantità di prodotto sia per la resina che si forma di mano in mano.

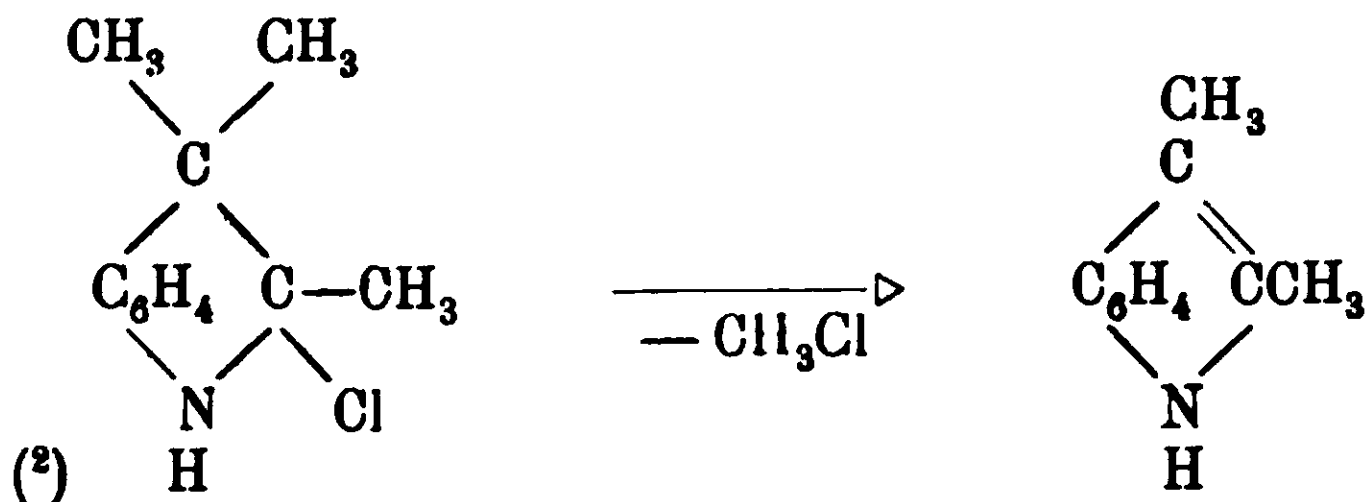
Abbiamo però potuto notare che alcuni cristalli fondevano verso 140° e che il prodotto è molto solubile in benzolo e in alcool, in etere di petrolio assai poco.

Riduzione della trimetilindolenina.

Gr. 3 di base, gr. 9 di stagno e gr. 25 di acido cloridrico si ecaldano a bagno maria per due ore. La base ridotta si libera dal liquido acido alcalizzando con potassa e distillando al vapor d'acqua. Essa è un olio incoloro, più leggero dell'acqua, di odore simile alquanto a quello del timolo. Essa è la *trimetilindolina* secondaria di Ferratini [1]. Secondo alle osservazioni di questo autore bollì infatti a 234-235° a 750 mm., e diede il caratteristico cloridrato.

Da quanto abbiamo esposto risulta, a complemento di quanto uno di noi, ha già pubblicato intorno alla condensazione del metilisopropilchetofenilidrazone con cloruro di zinco, che in questa condensazione oltre alla trimetilindolenina si ingenera anche il β-α-dimetilindolo.

La sua formazione si può spiegare supponendo che per azione dell' acido cloridrico esso si formi dalla trimetilindolenina in seguito ad eliminazione di cloruro di metile

```
   CH3  CH3
     \  /                                   CH3
      C                                      C
     / \                                    / \\
 C6H4   C—CH3     ————————————▷        C6H4   CCH3
     \ / \          —CH3Cl                 \ /
      N   Cl                                N
 (2)  H                                     H
```

(1) Gazz. Chim. It., 23, b, 115.

(2) Questo modo di formulare il cloridrato della trimetilindolenina, analogo a quello già

In corrispondenza a quanto ebbe ad osservare Brunner nella condensazione del isobutilidenfenilidrazone con cloruro di zinco (¹), noi crederevamo che fondendo il metilisopropilchetofenilidrazone con $ZnCl_2$ avremmo ottenuto in maggior quantità il dimetilindolo. Contrariamente alle nostre supposizioni abbiamo verificato che fondendo questo fenilidrazone con cloruro di zinco granulato, a 180° si forma in prevalenza la trimetilindolenina e solo in piccola quantità il β.α-dimetilindolo. Evidentemente la trimetilindolenina è un corpo molto stabile.

Abbiamo ancora avuto occasione di osservare che bollendo la trimetilmetilenindolina con acido nitrico (²) per alcune ore si ottiene una miscela di mono- e di dinitrotrimetilindolinone di Brunner (³).

In ciò la trimetilmetilenindolina si comporta come col permanganato e come colla miscela si Bukmann.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

---

da me usato (Gazz. Chim. It., 28, α, 410) per il iodometilato della stessa base, non è in relazione colle proprietà saline che esso presenta; tuttavia dobbiamo ammettere che questi derivati assumano tale forma in presenza di taluni reattivi e dagli agenti fisici in quanto che molte delle loro reazioni dipendono da quest'ultima. Trova appoggio singolarmente, poi, del modo di formazione della β,β-N-trimetilossindolina di Brunner e nella β,β-dietil-N-metilossindolina (Plancher) rispettivamente dalle basi $(C_{10}H_{11}N)_3$ e $(C_{12}H_{13}N)x$.

Esso poi si presta anche a spiegare le trasformazioni da me e da altri osservate in questa serie come dirò presto occasione di esporre (Plancher).

(¹) Monatsh. f. Chem. 16-187.

(²) Zatti e Ferratini. Gazz. Chim. Ital., 21, b, 315.

(³) Monatsh. f. Chem. 17-266 e 278.

Ricerche sperimentali su nuovi materiali esplosivi e detonanti;

nota preliminare di U. ALVISI.

(*Giunta il 30 gennaio 1899*)

Credo che al presente lo studio dei materiali esplosivi e detonanti abbia una peculiare importanza sia per la necessità di perfezionarne l'uso, che in questi ultimi anni si è notevolmente aumentato, sia perchè molte delle principali questioni, che riguardano prodotti di tale natura, sono dal punto di vista pratico e più assai da quello teorico ancora insolute e intorno alle quali regnano incertezze, che si potrebbero talvolta chiamare superstizioni, sia infine per il nuovo tentativo, finora relativamente limitato, ma iniziato con buoni successi, di applicare questi materiali come forza motrice per le industrie, per il che si tenta sovra tutto di diminuirne l'istantaneità dell'azione.

Mi sono quindi lusingato pubblicando queste ricerche, che risalgono fino al 1895, che anche un modesto contributo a questo genere di studî possa riuscire di qualche interesse.

Il problema, che mi prefissi fin dal principio, fu di studiare in un modo più completo di quello tenuto per l'innanzi *le relazioni tra gli esplosivi e i determinanti la loro esplosione* (detonatori, inneschi etc.) e di porre in rilievo con una serie di esperienze come e quanto la *portata* e la *specie* dell'effetto di un esplosivo dipenda dalla natura del determinante l'esplosione.

A questa questione si collegano importanti considerazioni teoriche (vedi i lavori di Abel sulla teoria delle *vibrazioni sincrone*, le esperienze di Champion e Pellet, etc.) e più importanti conseguenze pratiche, di cui tratterò più innanzi, volendo anzitutto dare un cenno dei materiali da me adoperati.

Per svolgere la tesi prefissami stabilii :

1. Di sperimentare con esplosivi e detonanti di grande potenza e possibilmente maggiore di quella che posseggono i prodotti attualmente in uso. adoperandomi a fabbricarne dei nuovi e ciò anche

per una considerazione pratica, e cioè che: essendo la conoscenza intima d'un esplosivo assai difficile, poichè bene spesso si hanno delle sorprese, avrei avuto maggiori probabilità di apprezzarlo quando l'avessi visto nascere e ne avessi di mia scienza seguìto lo sviluppo.

2. Di studiare sotto lo stesso aspetto non più sostanze esplosive, nel senso che ordinariamente si dà a questa parola, ma semplicemente dei sali e delle sostanze organiche inerti, cioè di vedere se e quali trasformazioni o decomposizioni possono determinarvi gli urti dei materiali detonatori o fulminanti.

Riferendomi per ora alla prima parte del lavoro, mi pare, dopo tre anni circa di esperienze, di poter stabilire la seguente *regola generale*, e cioè che: *o sostituendo il perclorato ammonico ad altri sali ossidanti negli esplosivi attualmente conosciuti, o anche addizionandolo a sostanze esplosive che non abbiano più bisogno di ossigeno per bruciare, si possono fare dosamenti tali, per cui si realizzino contemporaneamente le tre seguenti condizioni di fronte all'esplosivo donde si è partiti:*

1. *Un aumento di forza balistica.*
2. *Un aumento di forza dirompente.*
3. *Un aumento nel rapporto tra le due forze espresso dalla frazione:* $\frac{\textit{Forza dirompente}}{\textit{Forza balistica}}$ *condizione quest'ultima utile per uso di mina.*

È inutile aggiungere che le tre condizioni suddette ci permettono di classificare i nuovi prodotti tra i materiali esplosivi più potenti finora noti.

---

1. *L'uso del perclorato ammonico nei miscugli esplosivi.*
Questione di priorità.

Che il perclorato ammonico, sostanza a doppia funzione ossidante ed esplosiva, (scoppia con rilevante effetto sotto l'innesco a fulminato di mercurio), mescolato con sostanze combustibili, potesse dare dei prodotti esplosivi era una cosa non difficilmente prevedibile, in ispecie dopo le ricerche che il Berthelot (La force des matiéres explosives, Paris, ediz. 1883) yi aveva eseguito. Tuttavia

non è noto che fino al momento in cui ne proposi l' esperimento, siasi adoperato nella pratica poichè il tentativo di Nobel, di cui faccio cenno qui appresso, dovette rimanere, se pure raggiunse qualche effetto, molto limitato dal momento che non ebbe seguito. E tale noncuranza per il perclorato d'ammonio dovette essere determinata:

1. Dal suo costo elevatissimo, dipendente sovratutto da difficoltà o pericoli di fabbricazione.

2. Da sfiducia nella sua conservazione, resistenza agli urti etc., sfiducia, che si ebbe e si ha ancora da alcuni verso tutti i perclorati, che si vollero paragonare sotto questo aspetto ai clorati, non tenendo così nessun conto nè dei dati termochimici (verdi Berthelot, o. c.), nè del fatto che gli esplosivi a perclorati, per es. di potassio, di sodio, di bario etc. hanno una temperatura di accensione superiore a quella degli esplosivi fatti con i rispettivi clorati, nè che il perclorato d' ammonio è un sale stabile mentre il clorato d'ammonio non lo è, nè che tuttavia il clorato di potassio si adopera molto nella pratica degli esplosivi e in ispecie dei detonanti senza nè gravi nè frequenti inconvenienti.

Certamente le due cause citate devono aver contribuito nell'impedire agli sperimentatori di occuparsi del perclorato ammonico, perchè, se avessero eseguite delle prove in proposito, avrebbero cercato poi il modo di togliere di mezzo tutti gli inconvenienti, poichè la potenza dei materiali esplosivi al perclorato si sarebbe imposta, e in ispecie prima che le polveri senza fumo avessero vittoriosamente predominato.

Il non averli dunque sperimentati per preconcetti errati è stata la causa diretta di non averli potuti apprezzare.

Il Nobel col suo felice intuito capì che c'era da trarne profitto e sotto il nome di Nobel's explosives si designano anch'oggi (vedi Vocabolario di Polveri ed esplosivi del Salvati) miscele di nitroglicerina e gomme gelatine con perclorati, compreso quello d'ammonio. Io parlerò in altre note di mie miscele pure a fulmicotone, nitroglicerina e perclorato d'ammonio etc., ma che differiscono sostanzialmente da quelle Nobel.

Infatti:

1. Nei Nobel' explosives si diede al perclorato di ammonio una secondaria importanza.

2. I dosamenti del Nobel, ove predominano i perclorati, differiscono dai miei, ove predominano le dinamiti o le gomme gelatine.

3. La differenza esiste talvolta anche sul fulmicotone adoperato in quanto al suo grado di nitrazione.

4. Il Nobel non vide (e questo è il punto culminante della questione) la necessità assoluta di adoperare inneschi, che, insieme al fulminato di mercurio, contenessero perelornto d'ammonio. L'innesco e l'esplosivo sono due condizioni intimamente collegate tra loro per raggiungere un determinato scopo, e l'una è così indissolubile dall'altra come la causa dall'effetto. Su questa tesi io mi intratterrò lungamente in seguito.

5. All'epoca del brevetto Nobel i materiali, in ispecie le gomme gelatine, non erano così perfezionati come oggi; ne consegue che, siccome io spesso non faccio che aggiungere il perclorato alle gomme di già formate, gli effetti sienc differenti.

Nessuna meraviglia quindi che i Nobel'explosives oggi non sieno più almeno notoriamente adoperati.

E qui ho finito di citare gli antecedenti al mio lavoro. Nel settembre del 1897 comparve un brevetto di certo Carlson di Stocolma (Brev. Germanico n. 94516 della classe 78) sull'uso del perclorato ammonico per alcuni materiali esplosivi. Mi permetto ora una rivendicazione di priorità e tengo a dichiararla nettamente, seguendo la tesi del Vicat, che il diritto di priorità costituisce il miglior premio per colui che lavorò, e ci tengo tanto più che il mio lavoro, pure potendo avere risultati pratici, non fu iniziato che per considerazioni almeno in maggior parte teoriche, benchè attualmente sia sancito da brevetti di privativa.

Anzitutto il lavoro del Carlson, molto limitato a giudicarne dalla descrizione annessa al brevetto, perchè che io sappia note scientifiche in proposito egli non ha ancora pubblicato, non ha nulla che vedere con i miei lavori.

Egli:

1. Dice di aver trovato un nuovo metodo industriale di fabbricazione del perclorato ammonico e intanto non dice quale sia nè allora nè poi nè altrove!

2. Dice che i perclorati sono più stabili dei clorati e che con sostanze combustibili danno prodotti esplosivi e questo sapevamcelo magari da Stadion in poi!

3. Prescrive alcuni miscugli di perclorato ammonico con carbone (e tale miscuglio era stato certamente già all'epoca del brevetto Carlson sperimentato nel R. polverificio di Fossano, che lo provò in seguito alle mie proposte sui miscugli di perclorato, zolfo e carbone, e che me ne dava poi comunicazione completivamente ad altre esperienze in una lettera ufficiale per mezzo dell'Ispettorato delle costruzioni d'artiglieria) di perclorato con zuccaro o con dinitrobenzolo o con idrocarburi (vasellina, residui del petrolio etc.).

Di questa specie di esplosivi io non mi sono mai occupato.

Inoltre il brevetto Carlson data dal settembre 1896; più di un anno innanzi io aveva proposto il perclorato per esplosivi anche in tesi generale; infatti la prima lettera che rispose alle mie proposte il Ministero della Guerra data dal 16 novembre 1895 e in quell'epoca io era al grado di fare, come feci subito, una relazione dettagliata sull'argomento. Inoltro posso asserire, o ognuno ne sarà giudice competente quando abbia la compiacenza di seguire le mie pubblicazioni, che il Carlson non ha visto nulla della importanza *generale* e *fondamentale* del perclorato ammonico negli esplosivi e detonanti; egli non si è limitato che ad una serie di ricette spesso empiriche e che riguardano per la loro composizione un lato solo della questione. E tengo io a dichiarare, fino a prova contraria, essere stato il primo a risuscitare dall'oblìo il perclorato d'ammonio, grazie alle seguenti condizioni, che qui accenno, che pubblicherò poi in dettaglio, ma che intanto trovansi sanzionate per la maggior parte in brevetti di privativa in Italia e all'estero, e cioè:

1. All'aver portato il prodotto che costava da 60 ad 80 lire al kg. ad un prezzo industriale.

2. Ad aver dimostrato la regola generale innanzi riportata sull'ufficio del perclorato nei materiali esplosivi e detonanti.

3. Ad aver trovato delle relazioni di consonanza tra detonatori ed esplosivi al perclorato che hanno industrialmente il vantaggio di diminuire negli inneschi la dose del fulminato e di accrescere gli effetti dell'esplosivo.

4. Ad aver potuto ottenere miscele di acido picrico e perclorato ammonico più potenti assai dell'acido picrico istesso, miscele di dinamiti e gomme gelatine al perclorato assai più potenti delle dinamiti o gomme gelatine da sole.

5. Ad aver potuto aumentare la forza di tutti gli esplosivi noti, sostituendo il perclorato ad altri sali ossidanti in essi contenuti.

6. All'aver constatato, e ciò è esclusivamente teorico, come accada la decomposizione del perclorato in parecchi casi in presenza di sostanze combustibili.

7. All' aver stabilito come variino gli effetti col variare del dosamento nei materiali su accennati.

Dopo questo mi pare di aver diritto di reclamare la rivendicazione di priorità.

Il 22 luglio dell'anno decorso io tenni intorno a queste ricerche una conferenza pubblica nel laboratorio chimico della Scuola degli Ingegneri di Roma.

In essa io pregai gl'intervenuti ad occuparsi dell'argomento, che io ho sempre creduto importante. Sarei felice di constatare che qualcuno avesse seguìto il mio modesto consiglio, portando modificazioni e perfezionamenti al mio lavoro, che non è difficile portare quando si consideri che io ebbi innanzi un materiale troppo abbondante e complesso, perchè tre anni di ricerche potessero bastare a farlo trattare completamente. Però se queste modificazioni dovessero essere della specie di quelle per cui la *melinite* di Turpin, passato il confine, apparve come *lyddite* etc. io non avrei altro che richiamare la sentenza di T. Varrone: “ non è lecito a nessuno per lievi modificazioni apportate, invadere il lavoro fondamentale di un altro ”.

Quindi la rivendicazione che io ho fatta, nella sicurezza che gli esplosivi al perclorato avranno un risultato industriale, non riguarda tanto il tempo passato quanto quello avvenire e che non sia stato ozioso l'averla posta lo si rileverà da una nota che io riporto in fine di questo lavoro, dove si vedrà come recentemente lo stesso Turpin ha tentato con un brevetto di rivendicarsi materiali esplosivi al perclorato già da me descritti e sanciti con privativa industriale.

---

2. *Mescolanze di perclorato d'ammonio e di carbone.*

Con lettera dell'8 aprile 1897 il Tenente Generale Ispettore Luigi Adami, dell'Ufficio delle costruzioni d' Artiglieria, mi comunicava che nel R. Polverificio di Fossano, dove si stavano esperimentando gli esposivi al perclorato d'ammonio, da me proposti, avevano tentato un miscuglio di:

Perclorato d'ammonio	9 p.
Carbone	1 „

e il miscuglio era riuscito naturalmente più dirompente dei miscugli contenenti anche zolfo, dei quali do relazione qui appresso.

Nelle esperienze da me eseguite dal 17 al 20 agosto dell' anno testè decorso, a Cugny presso Montigny sur Loing-Seine-Marne, vicino a Parigi, alla presenza dell' egregio chimico dott. P. Deschamps nella fabbrica di dinamite da lui diretta, furono provate in cilindri di piombo di 20 cm. di diametro e 20 di altezza, miscele di clorato potassico e carbone di confronto con miscele di perclorato ammonico e carbone, innescate entrambe con detonatori al fulminato di mercurio, fabbricati dal signor Gomant di Parigi e operando in identiche condizioni. I dosamenti erano i seguenti:

1.	Clorato potassico	12,25 p.
	Carbone	3,6 „
2.	Perclorato ammonico . . .	11,75 p.
	Carbone	4,8 „

La cavità praticata nel piombo dallo scoppio della prima miscela fu di 80 c. c. per una carica di 10 gr. di materiale; per una carica uguale, la cavità praticata dalla 2ª miscela fu di 265 c. c. La mina nel piombo non era nè compressa nè chiusa; appena il foro in cui s' introdusse il materiale era ricoperto leggermente di arena, come si usa nelle prove per le dinamiti.

---

3. *Prodotti esplosivi, ottenuti sostituendo il perclorato ammonico al salnitro nella polvere ordinaria, cioè miscele di perclorato, zolfo e carbone.*

Furono i primi da me sperimentati e gli unici che proposi al Ministero della Guerra, che, gentilmente aderendo alla mia dimanda, ne fece le relative prove dandomene comunicazione in parecchie lettere ufficiali (di cui pubblico i brani salienti) in via del tutto segreta, secondo il mio desiderio, finchè non ne avessi preso il brevetto. La pratica col Ministero della Guerra venne per mia volontà interrotta nel momento che si sperimentava il potere fumigeno dei prodotti, e ciò perchè la soverchia lunghezza delle pratiche burocratiche danneggiava i miei interessi. Ho voluto accennare a questa circostanza per spiegare come spesso io citi l'autorità degli uffici tecnici militari sui risultati dati dai nuovi prodotti, e per ringraziare l'on. Ispettorato delle costruzioni d'artiglieria dei vantaggi apportatimi col suo giudizio ed esperimento.

I miscugli a zolfo, carbone e perclorato si manipolano come l'ordinaria polvere nera e si ottengono così perfettamente graniti, come risulta da una fabbricazione fatta a Fossano con 30 kg. di perclorato da me inviato e non lasciano dopo combustione residui solidi, almeno apprezzabili. Sotto questo punto di vista, a parte la potenza che posseggono, assai maggiore, tali miscugli si potrebbero classificare insieme con quelli a zolfo, carbone e nitrato d'ammonio e con quelli chiamati "*Chilworth special powder*" *Polvere di Gaüs*, *Polvere di Heidmann*, che segnarono il passaggio dalle polveri con fumo a quelle senza. Ma questi miscugli al perclorato, oltrechè il vantaggio nella forza, presentano, di fronte ai miscugli con nitrato d'ammonio, il vantaggio che il prodotto fondamentale non è deliquescente.

Senza, per ora, entrare nella discussione come il perclorato d'ammonio si decomponga esplodendo con sostanze combustibili e quindi quanto ossigeno possa cedere in ogni singolo caso e, conseguentemente, quale possa essere il più conveniente dosamento tanto nel caso della combustione completa del carbonio a CO_2, quanto in quello della combustione incompleta del carbonio a CO (che secondo

Turpin dà in generale migliori effetti), io riferisco sui dosamenti che mi hanno dato buoni resultati sotto parecchi aspetti, riserbandomi di ritornare sull'argomento rispettivamente ad altri dosamenti d'importanza di zolfo, carbone e perclorato. Ne cito intanto due, dei quali il primo, preferibile, venne più dettagliatamente sperimentato:

1.	Perclorato d'ammonio . . .	5,5	p.
	Carbone	1,13	„
	Zolfo	1,	„
2.	Perclorato d'ammonio . . .	9,8	p.
	Carbone	1,	„
	Zolfo	3,6	„

Senza dilungarmi troppo sul tipo del 2⁰ dosamento e su parecchi altri tipi preparati con dosamenti differenti, riferisco ora sull'esposivo a 1⁰ dosamento; senza tralasciare di citare, quando sia il caso, quello a 2⁰ dosamento e quello a solo carbone e perclorato.

Fabbricazione. Uno dei notevoli vantaggi che presenta il nuovo esplosivo è di poter esser fabbricato con gli stessi metodi e lo stesso macchinario che si adoperano per la polvere ordinaria.

Temperatura di accensione. Per l'esplosivo a 1⁰ dosamento 240⁰; (per l'esplosivo a 2⁰ dosamento 235⁰). Fu determinata (ed è noto che può variare un poco secondo il modo di determinazione) riscaldando il materiale in tubo di vetro immerso in bagno di sabbia o di lega metallica. Nel R. Polverificio di Fossano si trovarono identici resultati.

Igroscopicità. Questa fu misurata di confronto con quella della polvere nera da fucileria italiana del R. Esercito, Bologna modello fucile 1870. Mentre la polvere ordinaria aveva assorbito l'I $^0/_0$ di umidità, la nuova assorbì in identiche condizioni fino ad 1,5. Convinto che questo feuomeno dipendesse dal fatto che il perclorato ammonico da me fabbricato, con un metodo che descriverò più innanzi, conteneva piccole quantità di clorato e nitrato sodico, i quali sono, come si sa, ed in specie il secondo, molto igroscopici; convinto inoltre che accada per il perclorato d'ammonio quello che accade per il salnitro, il quale se non è molto purificato dal ni-

trato di sodio dà materiali esplosivi igroscopici, ripetei l'esperienza con un materiale ottenuto dopo accurata purificazione per ripetute cristallizzazioni del perclorato d'ammonio ed ottenni sempre di confronto come sopra 0,82, 0,89 % di umidità assorbita e in un altro caso 0,96. Però (e questo fatto merita una grande attenzione, tanto che io l'ho voluto provare più volte) il maggiore assorbimento di umidità aumenta evidentemente la forza balistica del mio prodotto. Parecchi campioni lasciati una notte intera all'aperto in luogo esposto a nebbia, diedero la mattina dipoi all'apparecchio che descriverò a momenti da 1 grado ad 1,7 di forza balistica di più che non i prodotti asciutti.

Forza balistica e dirompente. Io le misurai con un apparecchio appositamente costruito dall'egregio meccanico signor Emilio Pulifici, somigliante (salvo qualche modificazione) a quello di Uchatius, adoperato fino a pochi anni fa al Poligono di Vienna; si tratta in sostanza di un pendolo balistico sulla cui descrizione io non mi dilungo sperando che l'egregio meccanico voglia pubblicarne un cenno insieme alla descrizione di altri importanti apparecchi da lui inventati e costruiti per le misure dei fenomeni esplosivi, e tanto più ch'io non riferisco che dati di confronto. Or bene nelle misure eseguite di forza balistica, la polvere ordinaria segnò da 10 ad 11 gradi, la balistite regolamentare del R. Esercito (tipo n. 1) da 23 a 25 gradi e il nuovo miscuglio, a primo dosamento, da 30 a 31 gradi; s'intende, operando in identiche condizioni di densità di caricamento, che si raggiungevano facilmente mediante una semplice costruzione della camera di scoppio.

La forza dirompente misurata dalla cavità impressa in un regolo di piombo dalla punta del pistone (fatta a taglio) che chiudeva la culatta del cannoncino e poteva a dolce spregamento ritornare indietro, risultò grandemente maggiore a quella della polvere ordinaria e di poco superiore a quella prodotta dalla balistite.

Nel R. Polverificio di Fossano (lettera dell'8 aprile 1897): " Nel " fucile mod. 70 con pallottole di gr. 20 e cariche di 1 gr. si ot- " tennero le seguenti velocità iniziali :

" Esplosivo 1° dosamento . . . . . . V = 339 m.
" " 2° dosamento . . . . . . " = 320 "
" " a solo carbone e perclorato . " = 365 "
" Balistite in grani del n. 1 . . . . . " = 245 "
" Polvere da fucileria . . . . " = 146 "

" Col cannone da 7 campagna, dopo aver riconosciuto che le
" graniture $^m/_m$ 7 ad 11 e da $^m/_m$ 3 a 6 erano troppo grosse per il
" nuovo esplosivo, talchè parte dei grani usciva incombusta, il pol-
" verificio passò alla granitura di $^m/_m$ 1,5 a 3 ed incominciò a sparare
" colla carica di grammi 212 ($^1/_4$ della carica normale di polvere
" ordinaria) ottenendo le seguenti velocità e pressioni massime.

" Esplosivo 1° dosamento. . . V = 331 m., P = 1744 atm.
" „ 2° „ . . . . „ = 298 „ , „ = 659 „
„ „ a solo carbone e percl. „ = 355 „ , „ = 1133 „

" Si passò alla carica di gr. 283 ($^1/_3$ della normale di polvere
" ordinaria e si ottenne per l'

" Esplosivo 2° dosamento . . . V = 355 m. , P = 920 atm.
" „ a solo carbone e perclor. „ = non misurata, P = 1479 „

" Il polverificio credette di poter passare col 2° dosamento, che
" si era mostrato il meno dirompente, alla carica di grammi 425
" ($^1/_2$ della normale di polvere ordinaria) colla quale si sarebbe
" dovuto ottenere secondo le formolo del Sarrau, una velocità di
" 459 m. circa ed una pressione di 1780 atm. circa.

" Al primo colpo il proietto si ruppe nell' anima e la camera
" del cannone si allargò di $^m/_m$ 4, ciò che dimostra che si era svi-
" luppata una pressione assai più elevata, che non si potè però
" misurare perchè la larghezza dell' intaglio del Rodmann superò
" il limite della relativa tabella.

" Il polverificio aveva dapprima attribuito un tal fenomeno ad
" un eventuale inceppamento del proietto, ma avendo in seguito
" per ordine dell'Ispettorato delle Costruzioni, ripetuto il colpo con
" un cannone fuori servizio, ed in questo secondo colpo essendosi
" verificata di nuovo la rottura del proiettile, un considerevole al-
" largamento della camera ed una pressione segnata dal coltello
" del Rodmann superiore, al limite della tabella (2684 atmosfere)
" dovette concludere che gli aumenti di pressione per il nuovo e-
" splosivo non seguono razionalmente gli aumenti di carica.

" Rimase così assodato che la reazione della nuova polvere si
" limita ad una semplice esplosione, quando la densità di carica-

" mento è piccola e si trasforma invece in una completa detona-
" zione quando tale densità supera un certo limite „.

Dopo tali esperienze il polverificio passò all'esperimento della carica del nuovo esplosivo per scoppio di proiettile, cioè alla carica interna dei medesimi e qui potremo avere un'idea più precisa della sua forza dirompente.

" A tal fine il polverificio fece dapprima scoppiare in riposo 5
" granate da 7, delle quali, tre cariche con 140 grammi dei nuovi
" esplosivi dei 3 dosamenti sopra indicati e di granitura da $^m/_m$ 0,4
" a 0,7, una con pari carica di polvere nera ed una con egual ca-
" rica di balistite in grani del n. 1. Il numero delle schegge utili
" oscillò fra 200 e 250 per ogni granata. Le schegge inutili cioè
" troppo minute non essendo possibile contarle si pesarono aven-
" dosi :

" Per il nuovo esplosivo 1° dosamento . . . . . . Cg. 0,700
" „ „ 2° „ . . . . „ 0,210
" „ „ a solo carbone e perclorato . „ 0,500
" Per la polvere nera ordinaria. . . . . „ 0,175
" la balistite. . . . . „ 0,385

" Ripetuto l'esperimento con alcune granate d'acciaio da $^m/_m$ 57
" della R. Marina che il polverificio aveva disponibili, caricandole
" con 100 grammi di ciascuna polvere si poterono contare le
" schegge ottenendosi :

" Colla nuova polvere 1° dosamento. . . . . Schegge N. 123
" „ „ „ 2° „ . . . . . „ „ 118
" „ „ „ a solo carbone e perclor. „ „ 143
" Polvere ordinaria . . . . „ „ 61
" Balistite . . . . „ „ 157

" Da questi risultati il polverificio dedusse che fra i tre dosa-
" menti della nuova polvere il 1° è il più conveniente come carica
" di proietti, poichè dà maggiori effetti del 2° ed è assai meno co-
" stoso di quello a solo perclorato e carbone, al quale è di poco
" inferiore per forza dirompente „.

Con lettera del 10 luglio 1897 il Tenente Generale Adami del-

l'Ispettorato delle Costruzioni d'Artiglieria, mi comunicava l'esperienze eseguite sul nuovo esplosivo, dosamento prescelto n. 1, per uso di carica interna di proiettili, dalla Commissione Superiore delle Esperienze, sezione di Ciriè, seguendo, salvo lievi modificazioni, un programma insieme concretato. Riporto la lettera:

" A — Scoppio in riposo di tre granate ordinarie da 9 cariche " di polvere nera ed altrettante cariche colla quantità d'esplosivo " Alvisi (granitura $^m/_m$ 0,4 a 0,7). contenuta nel proietto.

" Invece di far scoppiare tutte le granate sul terreno, come pre- " scriveva il programma, si è ritenuto opportuno far scoppiare una " granata carica con esplosivo Alvisi ed una con polvere nera nel " pozzo di scoppio, per raccogliere tutte quante le schegge pro- " iettate e dalla grossezza e numero di esso rilevare una prima " idea dell'energia relativa dei due esplosivi. Due granate dunque " furono fatte scoppiare sospese in aria nel pozzo e le altre quat- " tro, come prescriveva il programma.

" Scoppi nel pozzo:

" Una granata da 9, carica con gr. 210 di polvere a grana fina " del n. 1. Si rompe in 203 schegge del peso medio di gr. 32.

" Una granata da 9, carica con gr. 210 di esplosivo Alvisi, " (granitura: 0,4 $\times$ 0,7) si rompe in 277 schegge del peso medio " di gr. 12.

" Il maggior numero di schegge ottenute, l'aspetto delle frat- " ture, le linee secondo le quali il metallo vien rotto, denotano " subito null'esplosivo Alvisi una potenza detonatrice molto supe- " riore a quella della polvere nera.

" Scoppi di granate ordinarie posate sul suolo e ricoperte di " terra.

" Una granata da 9, carica con gr. 205 di polvere a grana fina " del u. 1. Si fa scoppiare disponendola sul terreno naturale sodo " e ricuoprendola con un mucchio di terra smossa, la cui altezza " è di cm. 70 circa sopra la granata. Lo scoppio lancia infuori " parte della terra ammucchiata, scavando nel mucchio un imbuto " di m. 1,50 di diametro e metri 0,30 di profondità. Nessuna im- " pressione dello scoppio sul terreno naturale. Le schegge proiet- " tate lontano non si possono raccogliere.

" Una granata da 9, carica con gr. 205 di esplosivo Alvisi " (granitura $^m/_m$ 0,4 $\times$ 0,7) si fa scoppiare in identiche condizioni

" della granata precedente. Si produce un imbuto della lunghezza
" di m. 1,60 spazzando via quasi tutto il mucchio di terra e rom-
" pendo il terreno naturale per la profondità di m. 0,10. Le schegge
" proiettate lontano, non si sono raccolte.

" Scoppi ottenuti sul terreno naturale con lastra di ghisa sovrap-
" posta alla granata.

" Una granata da 9, carica di gr. 205 di polvere a grana fina
" n. 1, si fa scoppiare sul terreno naturale nelle stesse condizioni
" delle precedenti, appoggiando però sul proietto prima di am-
" mucchiare le terre, un pezzo di corazza di ghisa della grossezza
" di m. 0,06, largo m. 0,50 e lungo m. 0,60. Lo scoppio rompe
" la piastra in due pezzi, si produce un imbuto di m. 1,05, alto
" m. 0,35, sopra il terreno naturale e 0,05 sotto; si raccolgono 29
" schegge del peso complessivo di kg. 4,245. Una granata da 9,
" carica con gr. 205 di esplosivo Alvisi (granitura 0,4 a 0,7) nelle
" identiche condizioni della precedente. Lo scoppio rompe la piastra
" in 4 pezzi. L'imbuto nella terra è del diametro di m. 1,50 e si
" affonda fino a m. 0,15 sotto il terreno naturale. Si raccolgono
" n. 67 schegge, del peso complessivo di kg. 1,400.

" B — Scoppio in riposo di due granate-torpedini accorciate, ca-
" riche di Pertite e di 4 granate identiche cariche di esplosivo
" Alvisi (0,4 a 0,7).

" Una granata-torpedine da 9, accorciata, carica con gr. 980 di
" Pertite, caricamento ed innescamento regolamentari. La granata-
" torpedine è disposta nelle stesse condizioni delle granate ordi-
" narie, ma l'esperienza si fa sotto la blinda. L'esplosione rompe
" la corazza in 39 pezzi, lanciando anche i più grossi con violenza,
" contro le pareti della blinda, il mucchio di terra è spazzato tutto
" quanto e si produce nel terreno naturale un imbuto del diametro
" di m. 0,90 e della profondità di m. 0,30. Le schegge d'acciaio
" della granata sono assai minute e taglienti e l'ogiva massiccia
" è frantumata secondo i piani meridiani.

" Una granata-torpedine da 9, accorciata, carica con cg. 0,660
" di esplosivo Alvisi (0,4 × 0,7), innescamento con capsula di ful-
" minato. Si fa scoppiare nelle identiche condizioni della precedente
" granata-torpedine.

" L'esplosione rompe la corazza in 24 pezzi, lanciando anche i
" più grossi con violenza, contro le pareti della blinda, il mucchio

" di terra è spazzato tutto quanto, e si produce nel terreno na-
" turale un imbuto della larghezza di m. 0,90 e della profondità
" di m. 0,30. Le schegge d'acciaio della granata sono assai minute
" e taglienti e l'ogiva massiccia è frantumata secondo i piani me-
" ridiani.

" Una granata-torpedine da 9, accorciata, carica con cg. 0,660
" di esplosivo Alvisi (0,4 a 0,7), innescamento con capsula di ful-
" minato. Si fa scoppiare nelle identiche condizioni della precedente
" granata-torpedine. L'esplosione rompe la corazza in 24 pezzi lan-
" ciando anche i più grossi con violenza, contro le pareti alla
" blinda. Il mucchio di terra è spazzato tutto e si produce nel
" terreno un imbuto della larghezza di m. 0,70 e m. 0,25 di pro-
" fondità. Le schegge della granata che si ricuperano sono piut-
" tosto grosse in confronto di quelle avute dallo scoppio della
" Pertite e l'ogiva massiccia è lanciata tutta intera.

" Una granata-torpedine da 9, accorciata, carica di Pertite, come
" quella fatta scoppiare precedentemente sotto la blinda. Si fa scop-
" piace sul terreno naturale colla solita disposizione usata prima
" e mettendo sopra la corazza di ghisa, però all'aperto. Il mucchio
" di terra è spazzato via e si ha invece un imbuto di m. 3,15 di
" larghezza per m. 0,65 di profondità nel terreno naturale. La co-
" razza è rotta in un numero di pezzi superiore a 40, alcuni pro-
" iettati a gran distanza. Le schegge della torpedine sono minute
" e taglienti, l'ogiva è rotta in 6 pezzi, secondo i piani meridiani.

" Una granata-torpedine da 9, accorciata, carica con gr. 675
" d'esplosivo Alvisi (granitura 0,4 a 0,7) innescamento con capsula
" di fulminato. Si fa scoppiare nelle identiche condizioni delle gra-
" nate-torpedini precedenti. L'imbuto nel terreno naturale è largo
" m. 2,50 e profondo m. 0,40 la corazza è rotta in circa 20 pezzi.
" Le schegge della granata sono più grossi, l'ogiva si ritrova
" intera.

" Una granata-torpedine da 9, accorciata, con carica di soli
" gr. 650 di Pertite essendosi diminuito il cavo interno mediante
" un manicotto di legno. Il confronto dei resultati ottenuti con
" tale proietto e un analogo carico dello stesso peso di esplosivo
" Alvisi (0,4 a 0,7) ha ancora confermato la inferiorità di que-
" st'ultimo malgrado ia presenza del manicotto di legno nel
" primo ".

La conclusionale, dopo il referto sopra riportato, è per lo meno

assai deficiente! Dal referto stesso si rileva che, mentre la Pertite ha una forza dirompente maggiore del mio prodotto, viceversa il mio ha una forza balistica maggiore della Pertite; è quistione di eseguire per accorgersene alcune operazioni della regola del tre semplice. Ora, non importa per la carica interna di un proiettile che esso venga al momento dello scoppio polverizzato, poichè i troppo minuti frammenti sono senza effetto, importa invece che la granata resti frantumata in frammenti utili e che questi vengano lanciati a maggior distanza possibile. Ora il dire, dopo la relazione suddescritta, che il mio esplosivo è inferiore alla Pertite è lo stesso che il dire che sia più forte un uomo che solleva 100 kg. di peso che non quello che percorre 100 chilometri senza danno; cioè importa fra le specie di forze fare una razionale distinzione. Un esperimento esauriente in questo senso sarebbe stato quello di far scoppiare i proiettili entro un tavolato e di vedere le relative distanze dei pezzi lanciati ed il loro effetto finale. Quando io all' Ufficio dell' Ispettorato feci rimarcare questa osservazione mi si rispose essere inutile l'esperimento, poichè la Partite non si adoperava per carica interna di proiettili, ed allora mi pare sia stato inutile lo esperimento di confronto con il mio esplosivo che doveva servire a quest'ufficio. Io ammetto che la Pertite abbia una forza dirompente maggiore, come risulta anche da altre esperienze fatte a Ciriè con cartucce disposte su lamiere metalliche; nego pero che la sua portata sia maggiore di quella del nuovo esplosivo. In altri termini l'un prodotto impiega la maggior parte della sua forza a frantumare la granata, l'altro a portarne i frammenti più lontano; ciò che non porta con se di conseguenza che la forza totale dell'uno sia maggiore di quella dell'altro.

Aggiungo inoltre delle considerazioni che l'Ispettorato delle Costruzioni non poteva conoscere, perchè io non gliele aveva ancora comunicate e cioè: che si sarebbero ottenuti per il nuovo esplosivo anche maggiori effetti dirompenti se si fosse ottemperato alle seguenti condizioni:

1. Incendiarlo con un innesco a fulminato di mercurio e perclorato d'ammonio e non con quelli ordinari che risultano in generale di fulminato con clorato potassico o salnitro.

2. Di diminuire la dose dello zolfo aumentando nello stesso tempo quella del perclorato (e del carbone); di questa quistione tratteremo poi.

Accenno inoltre qui, di fuga, come mescolando acido picrico o picrati trinitrocresol o trinitrocresolati con perclorato di ammonio (prodotti che in omaggio all'illustre prof. Luigi Cremona chiamai Cremoniti) e innescandoli convenientemente, io sia riuscito ad ottenere materiali di una potenza assai maggiore dell'acido picrico o dei picrati stessi, quindi della melinite, lyddite e prodotti consimili.

In quanto poi alla giusta obiezione sollevata dall'Ispettorato, che cioè il nuovo esplosivo ha una densità più piccola della pertite e che quindi per riempire lo shrapnel non se ne può adoperare lo stesso peso che per la pertite, ripeterò ciò che allora osservai, e cioè che ancora sul nuovo prodotto non erano stati fatti esperimenti tali di compressione per addensarlo di più (esperimenti che io ho fatto poi in piccolo con buoni risultati servendomi semplicemente di un torchietto a compressione) ed inoltre che si può caricare lo shrapnel con una densità di caricamento maggiore di quella ordinaria senza, data la naturale resistenza agli urti del nuovo esplosivo, che accadano inconvenienti.

La Commissione Superiore delle Esperienze, eseguì altre prove di fronte alla polvere ordinaria, che io qui riferisco:

" *Ricerca del potere dirompente e propulsivo delle pallette di shrapnels*
" *in confronto della polvere nera.*

" Con bersagli di legno rettangolari si è formata una scatola
" parallelepipeda sul terreno naturale, alta m. 2, larga m. 2 e
" lunga m. 3.

" Si fanno scoppiare in questa tre shrapnels sospesi presso un
" fianco della scatola orizzontalmente a metà altezza e in direzione
" meridiana.

" Si tiene conto del numero dei fori delle schegge, del numero
" e profondità delle ammaccature prodotte dalle schegge e pallette
" e della dispersione dei punti colpiti.

" I risultati sono riportati nella tabella seguente:

	Parte anteriore della scatola		Parete laterale cielo e suolo della scatola		Parete posteriore delle tavole		Totale
	Fori di schegge	Ammaccature	Fori di schegge	Ammaccature	Fori di schegge	Ammaccature	
" Shrapnel con polvere nera.	2	15	2	44	2	1	66
" Shrapnel con esplosivo Alvisi (0,4 × 0,7) . .	1	74	34	95	24	„	288
" Shrapnel con esplosivo Alvisi (0,2 × 0,4) . .	15	9	28	78	16	9	155

" Le ammaccature delle pallette proiettate dall'esplosivo Alvisi " sono molto più profonde di quelle ottenute colla polvere nera e " di profondità circa doppia, per cui molte pallette rimangono in" castrate nel legno, sebbene non forino i bersagli che hanno la " grossezza di circa 33 $^m/_m$.

" Per meglio determinare i risultati dello scoppio in avanti, si " dispongono i rimanenti shrapnels sul davanti della blinda con " dei bersagli in legno sui fianchi e innanzi al proietto ma a di" stanza superiore di quella indicata prima.

" In questa posizione si fanno scoppiare due shrapnels regola" mentari, due con esplosivo Alvisi (0,2 × 0,4) e due con esplosivo " Alvisi (0,4 × 0,7),

" Essendosi perdute alcune pallette e schegge del fascio proiet" tato dallo scoppio non è il caso di tener conto del numero dei " punti colpiti sui vari bersagli.

" Si sono però dedotte con certezza le seguenti condizioni rias" suntive :

" L'esplosivo Alvisi rompendo lo shrapnel con violenza almeno " doppia di quanto faccia la polvere nera, produce schegge minute, " frantumando anche la camera di scoppio e squarciando il tubo " di carica che non è mai rotto dalla polvere nera.

" Ne resulta per le pallette una dispersione grande in senso la" terale e si sono riscontrate ammaccature molto leggere di pai-

" lette in un tavolato a m. 11 dietro il punto di scoppio. Ciò non
" vuol dire che lo shrapnel lanciato, possa aver azione all'indietro
" del punto di scoppio trattandosi questa volta di scoppio a riposo ".

Modo d'accensione. Uno dei vantaggi che presenta il miscuglio esaminato è di poter esser incendiato colla miccia ordinaria, come la polvere nera. Però, se se ne vuole variare l'effetto, si può innescare con un detonatore a fulminato di mercurio contenente o perclorato d'ammonio, o la stessa polvere ai perclorato d'ammonio, in preponderanza.

Resistenza agli urti di differenti specie. Nelle prime comunicazioni da me fatte all'Ispettorato d'Artiglieria sui caratteri dell'esplosivo in esame, rilevai come esso non esplodesse per urto di legno contro legno, ma bensì di ferro contro ferro e che era all'esplosione più sensibile della polvere nera ma meno della balistite regolamentare. I risultatl delle esperienze, comunicatimi dal Generale Adami, confermarono quanto sopra. Eccoli :

" Lettera del 19 maggio 1896:

" La resistenza all'urto risultò per le polveri al perclorato di
" ammonio alquanto superiore a quella della balistite, ma molto
" inferiore a quella della polvere nera. Difatti dalla media delle
" prove fatte alla temperatura di + 15 centig. con una berta a
" scatto, avente una massa battente di kg. 4, si trovò che la ba-
" listite esplode quando il peso cade dall'altezza di 35 cm., la
" polvere al perclorato quando il peso cade da 49, mentre la pol-
" vere nera non esplode che qualche rara volta, quando il peso
" cade dall'altezza di 1 m. . . . Occorrerebbe perciò accertare pra-
" ticamente se dette polveri possano resistere all'urto di partenza
" per i proietti all'atto dello sparo delle bocche da fuoco ".

A questo quesito si risponde brillantemente pure dal R. Polverificio di Fossano, con lettera dell'8 aprile 1897:

" Nascendo però il dubbio che la sensibilità all'urto della pol-
" vere Alvisi potesse esser tale da impedirne l'impiego come ca-
" rica di scoppio di proietti, il polverificio fece dapprima cadere
" con violenza su terreno coperto di sassi, da altezze crescenti fino
" ad un massimo di 11 m., alcune granate da 7, cariche di tale
" polvere. Non essendosi riscontrato alcun inconveniente, proce-
" dette a qualche prova di sparo, con un cannone da 7 campagna,
" fuori servizio, lanciando le dette granate con cariche gradata-

" mente crescenti di polvere nera e prive di spoletta, fino alla
" carica di fazione di gr. 850. Nessuno dei 7 proietti, due dei
" quali lanciati colla carica di fazione scoppiò nell'anima o nel
" ferma palle. Infine per riconoscere la resistenza alle scosse dei
" trasporti, sottopose due granate cariche, a prolungato scuotimento
" o traballamento. A tal fine le collocò in un barilotto messo in
" moto da un albero di trasmissione in modo da assoggettarle a
" continue piccole scosse, nonchè a strisciamenti ed a percosse
" dell'una sull'altra. Il barile dette oltre 20000 giri. Dopo di che
" non si riscontrò altro inconveniente che la produzione di una
" piccola quantità di polveraccio ".

Con lettera poi del 10 luglio 1897, la Commissione Superiore delle Esperienze rileva che:

" Non avvennero inconvenienti nel tiro e gli shrapnels scoppia-
" rono tutti regolarmente ".

Potere fumigeno. L'esplosivo in questione ha un potere fumigeno minore di quello della polvere nera, maggiore naturalmente di quello della balistite. L'On. Amministrazione Militare ritenne che lo si dovesse aumentare per rendere più adatto l'esplosivo per carica di shrapnels. Premetto che l'inconveniente di dare poco fumo, quando si tratti di carica interna di proiettili, fu già rimarcato persino nella polvere nera e si cercarono parecchi mezzi, credo fino ad oggi non completamente riusciti, di rimediarvi. La pratica col Ministero della Guerra si interruppe a questo punto, quindi non si poterono eseguire tutte le esperienze che io aveva in animo di proporre. Faccio tuttavia rilevare che più tardi, ritornato sulla questione, io sperimentai con miscele contenenti o della colofonia o del carbone minerale (Boghead), invece del carbone ordinario, etc. ed ottenni che l'esplosione lasciasse nell'aria una nuvola abbastanza densa e persistente. Tali prove vennero eseguite facendo scoppiare una bomba di latta all' aperto in mezzo ad una pianura e si osservava il fenomeno a distanza successivamente di 200 m., 500 m., etc. Nelle prove di confronto si facevano esplodere contemporaneamente le due bombe. Più recentemente ho fabbricato alcuni miscugli, su cui mi intratterrò in altra nota poichè sono di composizione assai differente da quelle su indicate, il cui potere fumigeno si può rendere abbondante e persistente: di più il tono di colore della nuvola prodotta dalla

esplosione sembrami tale da essere molto adatto all' apprezzamento.

Reazione della polvere. Come si vede più innanzi, quando la densità di caricamento è piccola si ottiene un' esplosione, quando la si aumenti si passa ad un fenomeno di denotazione; il potersi valere delle due condizioni a piacimento è utile, in specie della seconda per uso di mina.

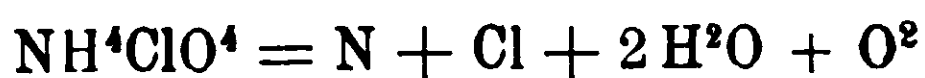
Conservazione. L' On. Ispettorato delle Costruzioni d' Artiglieria mi ha comunicato più d'una volta che l'esplosivo non aveva dato accenno di alterazione alcuna. Nella conferenza innanzi citata presentai agl' intervenuti un campione fabbricato circa tre anni innanzi che non presentava variazione agli strumenti di misura. Sotto questo aspetto il nuovo materiale somiglia alla polvere ordinaria e si potrebbe osservare che molte polveri senza fumo non presentano questa inalterabilità.

Uso. Da quanto abbiamo riferito rilevasi facilmente come il nuovo prodotto presenti dei vantaggi sugli altri in uso per carica interna di proiettili, cioè di shrapnels, granate etc.

Per uso poi industriale si può applicare convenientemente per mina, in ispecie quando non si tratti tanto di polverizzare la roccia, quanto di distaccarne dei blocchi, cioè per una portata a distanza. La mina va caricata come con la polvere ordinaria se la si vuole incendiare con la miccia ordinaria; volendo incendiarla con inneschi a fulminato (e convengono quelli con fulminato che non superi il 50 per cento, e con perclorato o con fulminato e con lo stesso esplosivo) la mina si può fare senza comprimerla come si usa con la dinamite.

Prima di terminare questo cenno debbo osservare in quanto a dosamento :

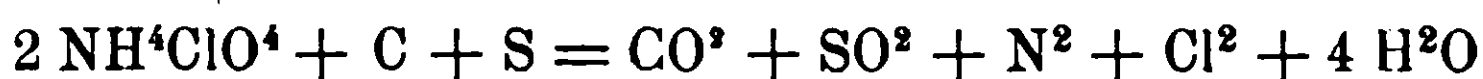
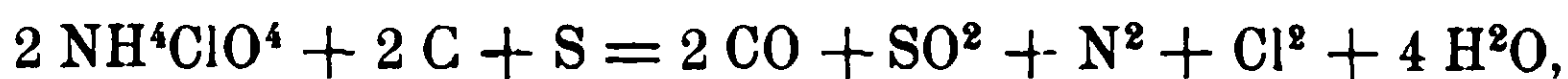
Secondo il Berthelot la reazione principale (perchè l' A. ne ha rimarcata un'altra secondaria in cui formasi anche acido cloridrico) secondo cui decomponesi il perclorato d' ammonio da solo per il riscaldamento è la seguente :

$$NH^4ClO^4 = N + Cl + 2\,H^2O + O^2$$

cioè 117,5 parti di perclorato cederebbero soltanto 32 parti di ossigeno attivo.

Senza per ora occuparmi delle possibili decomposizioni del perclorato in presenza di sostanze combustibili (tesi di cui tratterò in altra nota insieme con l'esame dei dosamenti A e B, che qui sotto riporto, e insieme ad alcune determinazioni termochimiche e della pressione e del volume del gas etc. svolti dagli esplosivi in questione) osservo che volendo fare i dosamenti a combustione completa del carbonio A

$$2\,NH^4ClO^4 + C + S = CO^2 + SO^2 + N^2 + Cl^2 + 4\,H^2O$$

e a combustione incompleta B

$$2\,NH^4ClO^4 + 2\,C + S = 2\,CO + SO^2 + N^2 + Cl^2 + 4\,H^2O,$$

ammettendo cioè che anche in presenza di zolfo e carbone tutta la decomposizione del perclorato accada secondo la formola principale di Berthelot innanzi riportata, si avrebbe:

	per A	e per B
Perclorato ammonico	19,5 p. in peso	9,7 p. in peso
Zolfo	2,66 p. „	1,33 p. „
Carbone	1, p. „	1, p. „

i quali si discostano dai dosamenti di cui abbiamo finora esaminate le proprietà. I dosamenti A e B furono appunto quelli da me adoperati in principio del lavoro, ma ho voluto innanzi tutto citare gli altri per la peculiarità del loro comportamento che risulterà meglio quando riferirò sui dosamenti A e B.

Tutte queste miscele a zolfo, carbone e perclorato ammonico ho chiamato *Manlianiti*, dal nome del luogo (Magliano Sabino) ove si eseguirono le prime esperienze nell'officina dell'egregio meccanico

sig. Emidio Pulifici e per compiacere ad un suo desiderio e per gratitudine poichè se egli non mi avesse di frequente preparati e forniti i necessarî apparecchi mi sarei trovato in gravi difficoltà di sperimentare.

E qui è mio dovere rimarcare come molte di queste esperienze e alcune di quelle che verrò pubblicando furono eseguite insieme con il signor Pulifici e nella sua officina; come molti brevetti furono pesi insieme e come egli non portò il solo contributo di esecutore, ma più d'una volta risolvette brillantemente alcune questioni riguardanti gli apparecchi di misura tanto che io m'auguro che egli voglia presto fare una pubblicazione in proposito, poichè in fatto di apparecchi pratici e precisi di misura per gli esplosivi siamo ancora molto poveri, e perchè egli ha risolto con semplicità alcuni problemi che a tecnici consultati in proposito parvero molto difficoltosi (1).

Laboratorio di Chimica. R. Scuola d'Applicazione degli Ingegneri. Roma.

Sopra un flobofene estratto dai semi di uva;

nota di L. SOSTEGNI.

(*Giunta li 21 febbraro 1899*).

In due precedenti note (2) ho già esposto i risultati di alcune ricerche fatte sulle materie coloranti tanniche estratte dalle uve rosse, e sui caratteri che queste hanno a comune coi così detti *flebofeni*.

Proseguendo la serie di questi studi, ho rivolto, di poi, la mia attenzione sulle materie tanniche contenute nei semi delle uve. In alcune esperienze di fermentazione avevo osservato che alcuni mosti di una medesima uva, fatti fermentare senza semi, non solo producevano vini contenenti, come è ben naturale, una quantità minore di tannino, ma presentavano anche un'intensità colorante,

(1) Il 22 novembre 1898 Eugenio Turpin ha preso un brevetto su esplosivi al perclorato. A parte alcune ricette in cui figurano nientemeno che il clorato d'ammonio (!), il permanganato d'ammonio, il nitrato di guanidina, etc. ve ne sono altre costituite di perclorato e trinitrocresolato d'ammonio, di perclorato e trinitrofenato d'ammonio. Trattasi cioè di miscugli esplosivi già da mò *antecedentemente* scoperti, sperimentati e rivendicati con brevetto.

(2) Stazioni Sperimentali Agrarie Ital., voi. XXVII, 200-413 — Gazzetta Chimica It. t XXVII, parte II.

sensibilmente minore di quella che avevano gli altri, ottenuti con uve nelle condizioni normali.

Nelle prove fatte, per estrarre dai semi di uve rosse il così detto cenotannino allo stato puro, che il commercio offre per usi enologici, non mi era riuscito ottenere una sostanza perfettamente incolora, e che potesse essere adibita a tale uso. La materia ricavata, si colorava rapidamente all'aria e portata a secco, per buona parte, diventava affatto insolubile negli ordinari solventi.

La comparsa di un recente lavoro di Aimé Girard e Lindet [1] nel quale si fa cenno appunto di una speciale anidride ricavata da diversi organi della vite, mi obbliga a pubblicare ora i risultati della terza serie di ricerche che proseguivo da alcuni anni sopra questi argomenti, sebbene ancora incompleta.

Devo premettere che i semi dai quali ho estratto la materia, che passo a descrivere erano stati ricavati dal mosto prima della fermentazione, e dopo lavati con poca acqua fredda e lasciati asciugare all'aria; erano stati conservati così in luogo asciutto per circa un anno, in vasi di vetro, dopo il qual tempo si procedè all'estrazione della materia tannica. Circa kg. 1 $^1/_2$ di semi si posero in digestione nell'acqua a 50-60^0 C. per tre giorni, agitando durante questo periodo ripetutamente, dopo di che, la soluzione acquosa venne filtrata e portata con l'evaporazione a b. m. a conveniente concentrazione, indi filtrato di nuovo. Alla soluzione così ottenuta e mantenuta fredda, si aggiunse un terzo circa del suo volume di ClH concentrato, con che si ottenne un precipitato abbondante di un colore giallognolo, il quale dopo 48 ore, venne raccolto sopra filtri e lavato con acqua. Le lavature cagionarono una notevole perdita di materia, poichè di mano in mano che l'acido veniva eliminato, la sostanza andava di nuovo disciogliendosi perciò terminai questi trattamenti con etere, nel quale la materia era meno solubile, sebbene anche questo solvente ne asportasse quantità sensibili.

La sostanza così ottenuta, ed allo stato umido è alquanto solubile in acqua, solubilissima in alcole un poco anche nell'etere, è di un colore giallognolo chiaro. La soluzione acquosa, dà coi sali di ferro un precipitato verde bluastro, e si colora in bruno, col

[1] Comptes rend. t. 126, p. 1310.

bicromato potassico. Precipita anche coi sali di rame, di piombo, di zinco ecc.; il sale di zinco è insolubile in ammoniaca, solubile in acido acetico.

Questa materia tannica lasciata seccare all'aria si colora a poco a poco in rosso bruno, e dopo molto tempo diventa affatto insolubile in tutti gli ordinari solventi, e acquista tutti i caratteri di quell' anidride che ho descritto nelle citate note, estratta dai vini.

Si riesce però a discioglierla di nuovo, tenendola per molto tempo nella glicerina quasi bollente; la soluzione è completa, il liquido è fortemente colorato in rosso cupo, e diluendo con acqua ed aggiungendo un poco di ClH, si precipita di nuovo interamente. La sostanza così ottenuta è quasi affatto insolubile in acqua, si discioglie però nell' alcole e la soluzione presenta un colore rosso rubino intenso perfettamente analogo a quello della materia colorante dell'uva, quale si osserva nei vini un poco invecchiati.

Osservazioni spettroscopiche.

Per queste osservazioni mi sono servito dello spettroscopio del Krüss e del microspettroscopio del Browning e come sorgente luminosa di una lampada ad acetilene che si presta assai bene per questo genere di esperienze.

Ho confrontato gli spettri di assorbimento della materia colorante dei vini rossi con quella ottenuta dai semi nel modo sopraindicato.

Ambedue le sostanze presentano una larga banda di assorbimento che comincia in prossimità della linea D, e con maggiore o minore intensità si protende per tutto il rimanente dello spettro visibile.

I limiti delle bande di assorbimento calcolati in lunghezza d'onda erano i seguenti:

Lo spettro dell'enocianina aveva principio al raggio 5940 e raggiungeva il massimo d'intensità a 5830 indi diminuiva per aumentare di nuovo verso il 5670 dopo di che la tinta mostravasi uniforme.

La materia estratta dai semi presentava uno spettro più uniforme, cominciava con una leggiera sfumatura a 5777 raggiungeva

un massimo verso il 5050 per rimanere di poi quasi invariato per tutto il resto dello spettro.

È da notare che queste misurazioni corrispondono abbastanza bene con quelle ottenute dal Macaguo nel 1881 nelle sue ricerche intorno alla sofisticazione dei vini [1]. Le due sostanze esaminate mostrano adunque una notevole somiglianza, la quale collima con tutti gli altri caratteri.

Analisi organica elementare.

Questa venne eseguita sulla materia tannica ridisciolta a mezzo della glicerina, nel modo che ho sopra indicato, indi precipitata di nuovo con acqua e acido cloridrico, lavata accuratamente, e poi seccata nel vuoto sopra l'acido solforico.

Risultati ottenuti :

I.	Sostanza presa	g.	0,3260		
	CO_2 ottenuto	„	0,7008	=	58,62 %
	H_2O „	„	0,1498	=	5,07 %
II.	Sostanza presa	g.	0,2725		
	CO_2 ottenuto	„	0,5839	=	58,48 %
	H_2O „	„	0,1196	=	4,88

Questi risultati per quanto riguarda specialmente il carbonio, sono un poco più elevati di quelli ottenuti nelle determinazioni fatte sopra le sostanze analoghe a questa, ricavate direttamente dai vini (57,74).

È opportuno pertanto avvertire, come già ebbi occasione d' indicare altra volta, che è cosa difficilissima ottenere questi corpi in uno stato di conveniente purezza, in causa della facilità con la quale essi diventano completamente insolubili negli ordinari solventi, tostochè sieno portati a secco.

Comunque sia è notevole il fatto che la composizione centesimale di questa sostanza corrisponde quasi esattamente con quella assegnata dal Gautier [2] alla materia colorante dell uva ($C_{21}H_{20}O_{10}$)

(1) Giornale Vinicolo Italiano, VII, n. 14.

(2) Compt. rend. 1892, CXIV, 623.

mentre quelle ottenute precedentemente si avvicinano di più a quella degli acidi ampelocroici che il medesimo autore ha ricavato dalle foglie di viti fra cui, l'α-ampelocroico, il principale di essi, al quale assegna la formola $C_{19}H_{16}O_{10}$. Questi composti costituiscono molto probabilmente una serie isologa, come osserva lo stesso Gautier, se non che non mi sembra esatto quanto questi asserisce, che cioè detti acidi si trovino solo nelle foglie e si trasformino di poi nella materia colorante ordinaria, passando nella bacca ove si unirebbero con altri aggruppamenti, perchè dalle analisi riportate nelle mie note su ricordate, apparisce che anche nell'uva già matura trovansi delle materie coloranti che corrispondono nella composizione con uno almeno di questi acidi ampelocroici. Tuttavia le relazioni che passano fra questi corpi non si possono per ora stabilire con chiarezza.

Fusione con la potassa caustica.

Questa operazione deve farsi con una quantità troppo piccola di materia (circa g. 0,7) perchè se ne potessero ricavare resultati precisi, ciò non ostante fra i prodotti ottenuti e che manifestavano nettamente le reazioni fenoliche, potè essere identificata in modo non dubbio la presenza della pirocatechina, più incerte furono le reazioni caratteristiche della floroglucina.

Trattamento con la potassa alcolica.

La potassa alcolica precipita questa materia tannica dalla sua soluzione nell'alcole. La combinazione che se ne ottiene è solubilissima nell'acqua, presenta un colore bruno intenso, e assorbe rapidamente l'ossigeno dell'aria.

Per mezzo di questa soluzione ho preparato per doppia decomposizione i sali di rame e di argento come avevo fatto per la materia analoga a questa ottenuta dall'enocianina.

I caratteri dei due composti metallici così preparati sono quasi identici a quelli già descritti, sebbene quello di argento se ne discosti un poco per la sua maggiore solubilità nell'acqua.

I risultati ottenuti dall'analisi di questi due composti sono i seguenti :

Sale di rame	Cu	%	29,48
„ „ argento	Ag	„	50,92

Anche la composizione di questi due sali poco differisce da quella dei sali corrispondenti ottenuti nelle anteriori esperienze.

Derivato bromurato.

La soluzione alcolica del flobafene e quella acetica precipitano col bromo. Il precipitato che prima si presenta giallo bruno diventa a poco a poco giallo chiaro. Dopo lavato si mostra in granuli neri che triturati danno nna polvere cristallina di un colore giallo ranciato. Ho determinato in una porzione di questa sostanza seccata nel vuoto, la quantità di bromo col metodo della combustione in presenza di calce.

Risultati ottenuti :

Sostanza presa gr. 0,300 AgBr ottenuto gr, 0,2905

Br % 41,20.

Conclusioni.

I risultati di questa terza serie di esperienze concorrono a dimostrare che nei semi delle uve rosse esiste una sostanza particolare incolore la quale probabilmente è un derivato del tannino contenuto in questi organi vegetali.

Essa è solubile in acqua, più facilmente a caldo, solubile in alcole, ed un poco anche nell'etere acquoso.

Precipitata dalla soluzione acquosa con acido cloridrico conc. indi lavata e seccata all'aria, si trosforma in una massa rossastra amorfa insolubile in tutti i solventi ordinari, acquista cioè i caratteri dei flobofeni.

Questa materia si discioglie nella glicerina a caldo e dalla soluzione si può riottenere precipitata in una forma solubile in alcole che colora fortemente in rosso vinoso cupo, quasi affatto insolubile in acqua.

Le bande di assorbimento che questa sostanza presenta nello spettro, la sua composizione centesimale, il comportamento gene-

rale coi reattivi ed i composti che essa forma cogli ossidi metallici e col bromo concorrono a identificarla con una delle materie coloranti stesse dell'uva, sarebbe così sperimentalmente dimostrata la relazione fra queste ed il tannino della vite.

Nuove considerazioni sugli equilibri fisici nelle miscele isomorfe;

nota di GIUSEPPE BRUNI.

(Giunta il 12 gennaro 1899).

In un lavoro precedente (1) io ho studiato i fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele isomorfe ed ho mostrato come le regole poste da Küster (2) intorno a questi fenomeni non siano accettabili.

Io ho segnatamente preso in esame la seconda regola di Küster, la quale dice che per miscele di sostanze perfettamente isomorfe la fase solida che si separa nel congelamento ha la stessa composizione della liquida. Ho mostrato che qnesta regola è contraria sia ai dati sperimentali come alle speculazioni teoriche, ed ho particolarmente rilevato come essa sia in contraddizione con la formola che secondo Beckmann (3) rappresenta i fenomeni che avvengono nella separazione di una soluzione solida.

Potrebbe dunque sembrare inutile il cercare nuovi argomenti per dimostrare erronea questa regola. Però il provare in modo assolutamente rigoroso tale erroneità ha, a mio avviso, un'importanza considerevole. Fu infatti certamente il comportamento che in base a questa regola spetterebbe alle miscele isomorfe, e (che sarebbe in contraddizione colla teoria di van't Hoff sulle soluzioni solide), l'argomento principale che spinse Küster a sostenere il principio che le miscele isomorfe non debbano considerarsi come soluzioni solide nel senso della teoria di van' t Hoff. Questa tesi fu poscia (almeno implicitamente) abbandonata da Küster; ma essa viene ora

(1) Rendic. di questa Accad., 1898, 2° sem., 138.
(2) Zeitschr. f. physik. Ch. V, 601; VIII, 584; XII, 508; XVI, 525; XVII, 357.
(3) Zeitschr. f. physik. Ch. XXII, 612.

ripresa e sostenuta da Bodländer in una monografia [1] pubblicata contemporancameute al mio succitato lavoro.

Una dimostrazione rigorosa della seconda regola di Küster non deve quindi sembrare inutile. Una tale dimostrazione può trarsi da un teorema di J. Willard Gibbs [2], illustrato poscia e più esplicitamente esposto da Duhem [3],

Questo teorema si riferisce ai sistemi di due componenti coesistenti in due fasi. Esso si dimostra in base a deduzioni termodinamiche e si enuncia così: " *In un sistema di due fasi coesistenti,* " *è necessario e sufficiente che le due fasi abbiano la stessa compo-* " *sizione perchè a pressione costante la temperatura sia un massimo* " *od un minimo* ".

Questo punto di massimo o di minimo nella curva di equilibrio rappresenta un sistema in equilibrio non più stabile ma indifferente, e secondo la proposta di Duhem esso può essere chiamato *punto indifferente.*

Una dimostrazione di tale principio nel caso speciale dei sistemi che constano di una fase liquida e di una fase gassosa venne pure data da Duhem [4], e per questo caso speciale esso venne verificato sperimentalmente nelle note esperienze di D. Konowalow [5].

La dimostrazione di Gibbs è però suscettibile di un'applicazione più generale, poichè essa vale pei sistemi di due componenti coesistenti in due fasi, in qualunque stato d'aggregazione queste si trovino.

Nel caso di sistemi composti da una fase solida ed una liquida, il suddetto teorema venne verificato sperimentalmente più volte, e citerò a questo proposito le esperienze di Bakuis Roozeboom sulla solubilità dei sali idrati nell'acqua [6].

Applichiamo ora tale teorema al caso del congelamento delle miscele isomorfe, e confrontiamolo colla seconda regola di Küster. Questa dice che corrispondentemente a tutti i punti della curva di

(1) Ueber feste Lösnngen. Neues Jabrbuch f. Minor., Geol., u. Paläont., XII, 92.

(2) Transact. Connecticut Academy, III, 155; Thermodynamische Studien (deutsch v. W. Ostwald), pag. 118.

(3) Zeitschr. f. physik. Ch. VIII, 337.

(4) Aonales de l'École normale sup. [3] IV, 12; VI, 153.

(5) Wied. Ann. XIV, 314, 219.

(6) Zeitschr. f. hpysik. Ch. X, 477.

congelamento, si separano fasi solide che hanno la stessa composizione della liquida: il teorema di Gibbs dice che è sufficiente l'uguaglianza di composizione fra le due fasi, perchè a pressione costante si abbia un massimo od un minimo di temperatura.

La contraddizione fra le due proposizioni è evidente; e poichè l'espérienza e la teoria dimostrano che nelle curve di congelamento delle miscele isomorfe non si hanno punti di massimo nè di minimo, si deduce facilmente e sicuramente che in nessun punto di tale curva può separarsi una fase solida che abbia la stessa composizione della liquida.

In un solo caso potrebbe verificarsi la regola di Küster: quando la curva di congelamento per una pressione data fosse parallela all'asse delle concentrazioni; cioè quando i due componenti abbiano la stessa temperatura di congelamento, ed aggiunti l'uno nell'altro non producano in questa alcuna variazione. Questo era già stato dedotto da me applicando a tale caso la formola di Beckmann. E difatti Küster potè verificare approssimativamente la sua regola solo in casi che si accostano alle condizioni suindicate.

Così viene dimostrata l'erroneità della regola di Küster, e viene così eliminata un'apparente contraddizione fra il comportamento delle miscele isomorfe e la teoria delle soluzioni solide.

Bologna. Dicembre 1898.

Contributo all'analisi tecnica e dolcificazione delle acque per alimentazione delle caldaje;

nota di G. GIORGIS e G. FELICIANI.

(Giunta il 29 dicembre 1898).

I.

Analisi tecnica delle acque.

Benchè il metodo idrotimetrico (1) per la determinazione della durezza delle acque sia d'uso generale, tuttavia è universalmente ammesso che esso ha un valore molto relativo; trattandosi di un metodo quasi empirico, che presenta dei difetti gravissimi.

Anni sono, se ne occupò fra gli altri A. Bombolotti (2) e nel suo lavoro sono citati Sestini (3), Mauro, Nasini e Piccini (4), Tiemann (5), Neugebauer (6) e Guicbard (7) e sono esposte le loro idee al riguardo, nonchè gli artifizi da alcuni di loro proposti per evitare gli errori a cui il metodo può condurre ed anche egli ne propone uno basato sull'osservazione da lui fatta, che il metodo da buoni risultati, quando l'acqua si avvicina alla durezza 23°, punto scelto da Boutron e Boudet per la titolazione del liquido idrotimetrico.

(1) Come ognuno sa i metodi veramente sono due, quello dell'Inglese Clarke e l'altro di Boutron e Boudet; ma però essi non differenziano sostanzialmente fondandosi ambedue sullo stesso principio.

(2) A. Bombolotti. Alcune cause di errore nell'analisi idrotimetrica (Metodo di Boutron e Boudet) e modo di evitarle. Gazz. Chim., voi. 24, p. II, pag. 26, anno 1894.

(3) F. Sestini. Saggio di analisi volumetrica. Firenze, M. Cellini e C.

F. Sestini. Durezza delle acque potabili. Supplemento annuale alla Enciclopedia di Chimica Scientifica ed industriale diretto dal dott. Icilio Guareschi, dispensa 8a e 9a, anno 1884-85, pag. 304.

(4) Mauro, Nasini e Piccini. Analisi chimica delle acque potabili della città di Roma, pag. 58-59.

(5) Complemento e supplemento alla Enciclopedia Chimica di F. Selmi, voi. I, pag. 206.

(6) Neugebauez. Un contributo alla determinazione della durezza delle acque colla soluzione di sapone. Zeit. f. anal. Chem., 1890, XXIX, pag. 399-401.

(7) Guichard. Note sur l'hydrométrie. Journal de Pharmacie et Chimie, 1° sept. 1890, serie V, tom. XXII, pag. 193.

Questi artifizi però vengono a complicare molto l'operazione, per cui il metodo che deve il suo impiego unicamente alla sua semplicità e speditezza viene a perdere questa qualità che sola poteva leggittimarne l'uso.

Avendo spesso occasione di occuparci di analisi di acque per scopo industriale, si cercò di trovare un metodo da sostituirsi a quello del sapone e qui sotto riferiamo quello a cui siamo riusciti.

Se si prende una certa quantità di acqua, per es. un mezzo litro e la si acidifica con acido acetico e si fa bollire [1] per eliminare tutto l'acido carbonico, poi si neutralizza in gran parte l'eccesso d'acido con idrato sodico [2] e vi si versa un determinato volume di soluzione titolata di fosfato sodico ordinario, avendo cura di far bollire per qualche minuto ed aggiungendo dell'idrato sodico a goccia a goccia finchè appaia nettamente la colorazione violacea della fenolftaleina, si avrà un precipitato di fosfato neutro di calcio e di fosfato neutro di magnesio.

Ne viene quindi, che se con una soluzione di acetato di uranio si determina col noto metodo [3] l'eccesso di fosfato sodico impiegato, si potrà facilmente calcolare quello che è precipitato unito alla calce ed alla magnesia e quindi avere la quantità di queste basi che erano nell'acqua.

Perchè la determinazione dell'eccesso di acido fosforico riesca esatta, bisogna badare scrupolosamente alle osservazioni che riguardo alla titolazione del reattivo ed alle correzioni da farsi vengono consigliate dallo stesso Mohr e dal Grandeau [4].

Il metodo è esattissimo come si può rilevare dai risultati che diamo più sotto ed è anche di facile esecuzione e potrebbe servire benissimo per determinazioni complessive di calce e magnesia nelle pietre di calce ecc, ecc., nel caso presente però noi riteniamo più

[1] Nel caso che l'acqua contenesse ossidi di ferro ed allumina questi possono venir eliminati mediante l'aggiunta di acetato sodico.

[2] Come indicatore s'impiega la fenolftaleina; non bisogna però attendere che il colore di questa compaia, perchè in tal caso comincierebbe a precipitare l'idrato di magnesio ciò che è da evitarsi.

[3] F. Mohr. Traitè d'Analyse chimique par la méthode del liqueurs titrées, pag. 441 et salvante.

[4] L. Grandeau. Trattato di Chimica Analitica applicata all'agricoltura tradotta da E. Mingioli e L. Paparelli. Firenze, Le Mounier, 1888, pag. 189 e seguenti.

adatto quello che ora descriveremo, che non è altro che quello proposto da Knöfler leggermente modificato [1].

L'ing. Edmond Wehrenfennig nella sua memoria [2] sulla ananalisi e raddolcimento dell'acqua per l'alimentazione delle caldaje, determina la magnesia a seconda del metodo succitato di Knöfler versando nell'acqua, prima acidificata, allo scopo di cacciare l'acido carbonico e poi neutralizzata [3], un eccesso di soluzione $\frac{N}{5}$ di idrato sodico e determinando l'eccesso con acido cloridrico $\frac{N}{5}$; nello stesso liquido determina poi successivamente la calce versandovi un eccesso di soluzione $\frac{N}{5}$ di carbonato sodico e determinando l'eccesso parimenti con acido cloridrico $\frac{N}{5}$.

L'operazione così dimezzata non riesce sempre bene o almeno richiede molte precauzioni, principalmente perchè è facile che colla magnesia precipiti un po' di calce; riesce invece benissimo se si fa simultaneamente allo scopo di determinare complessivamente la magnesia e la calce.

Si acidifica perciò l'acqua con acido cloridrico [4] e si fa bollire per cacciare l'acido carbonico; cercando poi di renderla perfettamente neutra con idrato sodico.

Si versa allora un volume noto di soluzione $\frac{N}{10}$ di idrato sodico e dopo aver fatto bollire, un altro volume di soluzione parimenti $\frac{N}{10}$ di carbonato di sodio continuando a far bollire per qualche minuto.

Si lascia raffreddare, si porta a volume noto e se ne prende una parte aliquota su cui si titola l'eccesso di alcali con acido cloridrico $\frac{N}{10}$.

(1) Liebig's. Annalen der Chemie, 1885, voi. 229.

(2) Ueber die Untersuchung und das Weichmacheu des Kesselspeisewassers von Edmund Wehrenfennig. Wiesbadend Kreidel's Verlag 1893.

(3) Come indicatori si impiegano l'arancio di metile e la fenolftaleina.

(4) Come indicatore impieghiamo l'arancio di metile; nel caso però che l'acqua contenga ossido di ferro ed allumina, per eliminarli bisogna acidificare l'acqua con acido acetico e poi trattarla con acetato sodico; in questo caso per indicatore bisogna adoperare il tornasole poichè l'arancio di metile non è molto sensibile all'acido acetico.

Resta allora facile calcolare la durezza dell' acqua saggiata deducendola dalla quantità complessiva di idrato e carbonato sodico impiegati per precipitare la calce e la magnesia di essa ([1]).

I risultati da noi ottenuti operando prima su miscugli artificiali di soluzioni e poi su diverse acque vanno perfettamente d'accordo con quelli avuti coi metodi per pesata e volumetrici ([2]) e noi li riportiamo qui sotto insieme a quelli avuti col metodo del fosfato sodico sopradescritto.

Si prepararono anzitutto 3 soluzioni rispettivamente di cloruro di calcio, di cloruro di magnesio e di fosfato sodico che vennero analizzate per pesata coi seguenti risultati:

		‰	‰
(*a*)	Soluz. cloruro di calcio	gr. 5,4360 di CaO	gr. 9,706 di $CaCO^3$
(*b*)	„ „ „ „ magnesio	„ 2,0006 „ MgO	„ 5,000 „ „
(*c*)	„ „ fosfato sodico	„ 5,0492 „ Ph^2O^5	—

(*d*) La soluzione di fosfato sodico ci sarà per titolare la soluzione di acetato di uranio ([3]) ed in seguito per precipitazione la calce e la magnesia col metodo del fosfato sodico.

Preparammo inoltre:

(*e*) Una soluzione $\frac{N}{10}$ di idrato sodico.

(*f*) „ „ $\frac{N}{10}$ di carbonato sodico.

(*g*) „ „ $\frac{N}{10}$ di acido cloridrico.

([1]) Se si fa la determinazione su 500 c. c. di acqua, il numero di c. c. di liquido $\frac{N}{10}$ alcalino consumato esprime in gradi francesi la durezza dell'acqua.

([2]) Abbiamo determinata la calce precipitandola allo stato di ossalato e poi dosando l'acido ossalico con soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato di potassio.

([3]) Vedi sopra Mohr e Grandeau.

Miscugli artificiali.

1° Miscuglio — *Metodo del fosfato sodico.*

Soluz. cloruro di calcio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0,2718 di CaO
e gr. 0,4853 di $CaCO^3$
Soluz. „ di magnesio c.c. 50 corrispondenti a gr. 0,10003 di MgO
e gr. 0,2500 di $CaCO^3$

Il miscuglio diluito ad un litro veniva trattato con 150 c. c. di soluzione di fosfato sodico di cui si dosava l'eccesso colla soluzione di acetato di uranio, operando su una parte aliquota filtrata.

Durezza calcolata	Durezza trovata
73,53	74,48

2° Miscuglio — *Metodo del fosfato sodico.*

Soluz. cloruro di calcio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0,2718 di CaO
e gr. 0,4853 di $CaCO^3$
Soluz. „ di magnesio c.c. 50 corrispondenti a gr. 0,10003 di CaO
e gr. 0,2500 di $CaCO^3$

Soluzione di fosfato sodico c. c. 150.

Durezza calcolata	Durezza trovata
73,53	74,10

3° Miscuglio — *Metodo del fosfato sodico.*

Soluz. cloruro di calcio c. c. 25 corrispondenti a gr. 0,1359 di CaO
e gr. 0,2426 di $CaCO^3$
Soluz. „ di magnesio c. c. 25 corrispondenti a gr. 0,05001 di MgO
e gr. 0,1250 di $CaCO^3$

Soluzione di fosfato sodico c. c. 100.

Durezza calcolata	Durezza trovata
36,76	36,40

4° Miscuglio — *Metodo del fosfato sodico.*

Soluz. cloruro di calcio c. c. 25 corrispondenti a gr. 0,1359 di CaO
e gr. 0,2426 di $CaCO^3$
Soluz. „ di magnesio c.c. 25 corrispondenti a gr. 0,05001 di MgO
e gr. 0,1250 di $CaCO^3$

Soluzione di fosfato sodico c. c. 100.

Durezza calcolata	Durezza trovata
35,76	36,60

5° Miscuglio — *Metodo del fosfato sodico.*

Soluz. cloruro di calcio c. c. 25 corrispondenti a gr. 0,1359 di CaO
e gr. 0,2426 di $OaCO^3$
Soluz. „ di magnesio c.c. 25 corrispondenti a gr. 0,05001 di MgO
e gr. 0,1250 di $CaCO^3$

Soluzione di fosfato sodico c. c. 100.

Durezza calcolata	Durezza trovata
36,76	36,60

6° Miscuglio — *Metodo del carbonato ed idrato sodico.*

Soluz. cloruro di calcio c. c. 25 corrispondenti a gr. 0,1359 di CaO
e gr. 0,2426 di $CaCO^3$
Soluz. „ di magnesio c. c. 25 corrispondenti a gr. 0,05001 di MgO
e gr. 0,1250 di $CaCO^3$

Il miscuglio acidificato e poscia bollito venne neutralizzato perfettamente e poscia trattato con

50 c. c. di idrato sodico $\frac{N}{10}$

e 100 c. c. di carbonato sodico $\frac{N}{10}$

e se ne dosò l'eccesso con acido cloridrico $\frac{N}{10}$

Durezza calcolata	Durezza trovata
36,76	36,61

7° Miscuglio — *Metodo dell'idrato e carbonato sodico.*

Soluz. cloruro di calcio c. c. 25 corrispondenti a gr. 0,1359 di CaO e gr. 0,2426 di $CaCO^3$

Soluz. „ di magnesio c.c. 25 corrispondenti a gr. 0,05001 di MgO e gr. 0,1250 di $CaCO^3$

Idrato sodico $\frac{N}{10}$ c. c. 50

Carbonato sodico $\frac{N}{10}$ c. c. 100

Durezza calcolata	Durezza trovata
36,76	36,50

Acque.

Le acque su cui sperimentammo sono quattro: la Pia, (antica Marcia), la Felice, l'Acetosa tutte e tre di Roma ed un'acqua di Pistoja che serve per l'impianto elettrico di quella città.

Delle prime due si ha un'analisi accuratissima del prof. Mauro, Nasini e Piccini [1], l'altra fu analizzata da uno di noi [2], della quarta non conosciamo analisi alcuna.

Siccome però le acque possono subire dei cambiamenti col tempo, col variare delle stagioni, per cause diverse, così abbiamo creduto meglio di prelevare di ciascuna di esse la quantità necessaria per fare tutti i saggi che ci occorrevano e di eseguire su di esse la determinazione per pesata della calce, della magnesia.

[1] Mauro, Nasini e Piccini. Analisi delle acque potabili di Roma.

[2] G. Feliciani. Analisi dell'acqua acetosa di Roma (Gazz. Chim. Ital., 1896, vol. XXVI, parte I, pag. 281.

La Marcia e la Felice le attingemmo rispettivamente alle prese della Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri a S. Pietro in Vincoli, l'acqua Acetosa alla polla centrale della fontana, recentemente costruita dal Municipio di Roma e l'acqua di Pistoja ci è stata fornita dall'officina elettrica di quella città ([1]).

Per poter calcolare la durezza permanente abbiamo pure fatta nella Marcia, Felice e di Pistoja la determinazione dell'acido carbonico combinato

Questa determinazione fu fatta trattando un volume determinato di acqua (500 c.o.) con un volume noto di acido cloridrico $\frac{N}{10}$ (50 c.c.) e determinandone l'eccesso con idrato sodico $\frac{N}{10}$.

Riportiamo nella tavola segueute i risultati delle determinazioni eseguite sulle sudette acque:

([1]) Su quest'acqua di cui come dicemmo sopra oon conoscevamo analisi di sorta, noi abbiamo eseguite inoltre le determinazioni dol cloro a dell'acido nitrico coi seguenti risultati:

Cl = gr. 1,4910 p. 100,000
N^2O^5 = „ 1,436 „ „ „

Per 100,000 parti di acqua	CaO determinato per pesata	MgO determinato per pesata	Durezza totale			Anidride carbonica combinata	Durezza permanente		
			calcolata dalle determinazioni per pesata	trovata col metodo del fosfato sodico	trovata col metodo dell'idrato e carbonato sodico		calcolata dalla determinazione della CO^2	trovata col metodo del fosfato sodico	trovata col metodo dell' idrato o carbonato sodico
Acqua Marcia	11,627	3.077	28,45	27,40	29,00	12,320	(1) 0,45	0,97	0,93
„ Felice	12,782	2,343	28,69	28,18	29,00	11,440	2,69	2,93	2,80
„ di Pistoja	8,666	1,290	18,71	18,00	18,50	7,348	2,01	—	2,50
„ Acetosa	47,712	9,96	110,10	108,30	109,00	—	—	—	—

(1) Mauro, Nasini e Piccini nella succitata analisi delle acque potabili di Roma trovano col metodo di Clarke per la durezza permanente dell'acqua Marcia 6,57, mentre la calcolata è 0,38; differenza grandissima che non è spiegabile. Facciamo notare che tale inconveniente non è accaduto a noi con nessuno dei due metodi proposti.

II.

Raddolcimento delle acque.

Fra i metodi di raddolcimento ed analisi dell'acqua per l'alimentazione delle caldaje, quello sopracitato proposto dall'Ing. Edmondo Wehrenfennig è certo il migliore.

Recentemente per desiderio dell'Ing. Jacopo Benetti direttore della R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri di Bologna e presidente dell'Associazione dei possessori di caldaje nelle provincie dell'Emilia e delle Marche, ne venne fatta una traduzione dal dott. Felice Garelli attualmente professore di Chimica Generale all'Università di Ferrara.

Il dott. Garelli come ben si esprime l'Ing. Cavazzi professore di Chimica nella sudetta Scuola " pose ogni cura nel tradurre la me- " moria del Wehrenfennig eseguì su buon numero di acque le " prove in essa descritte e ridusse a conveniente misura il lavoro " dell'Ing. austriaco, fornendolo ad un tempo di osservazioni e di " schiarimenti intorno ai concetti ed alle deduzioni non facili che " informano il metodo in discorso ".

In una di queste osservazioni appunto egli fa notare che il Wehrenfennig non determina l'acido carbonico libero; come pure non tiene conto, nell'applicazione delle formolo di Kalman [1] alle acque; dell'acido carbonico che può essere alio stato di bicarbonato alcalino.

Del primo la determinazione sarebbe abbastanza lunga e difficile per cui il trascurarlo, trattandosi di un metodo tecnico e data poi la piccola quantità, che di esso è contenuta nelle acque di alimentazione delle caldaje è pienamente giustificato.

Non allo stesso modo possiamo dire per ciò che si riguarda al non tener conto del secondo, nell'applicazione delle formolo di Kalman, poichè il farlo non porta alcuna complicazione come si vedrà più sotto.

Ma un altro appunto vorremmo muovere al metodo proposto dal

(1) Ueber die Uutersuchung und das Weichmaehen ecc. von Edmund Wehrenfennig.

Wehrenfennig riguardo alle sostanze impiegate per la correzione delle acque.

Queste sostanze egli le riduce alle tre seguenti:

1. Carbonato di sodio.
2. Soda caustica.
3. Calce caustica.

Egli parlando di esse a proposito della calce fa notare che con questa si ha un notevole raddolcimento dell'acqua, solo quando la sua durezza è dovuta precipuamente ai bicarbonati terrosi ed insiste poi sull'inconveniente che essa ha di raddoppiare la quantità di precipitato, poichè per ogni molecola di bicarbonato di calcio tenuto in soluzione dall'acqua: la calce precipita due molecole di carbonato di calcio; onde egli si ferma a far risaltare quale miglior risultato si ha invece sostituendo alla calce la soda caustica, che precipita una sola molecola di carbonato di calcio e genera del carbonato sodico

$$CaH^2(CO^3)^2 + 2\ NaOH = CaCO^3 + Na^2CO^3 + 2\ H^2O$$

che serve a precipitare il gesso e gli altri sali di calcio.

Quest'inconveniente sarebbe è vero grande nel caso dell'aggiunta dei reagenti in caldaja; ma al giorno d'oggi, in cui tutti i pratici sono d'accordo per fare la dolcificazione fuori di caldaja; esso è completamente eliminato.

Ci permetteremo invece a nostra volta di far notare riguardo all'idrato sodico, che si tratta di un prodotto di difficile conservazione perchè facilmente alterabile per azione dell'acido carbonico dell'aria; per cui l'impiego suo non è molto pratico potendo dar luogo a gravi errori.

E la nostra asserzione è confortata dall'opinione di tutti i pratici a cui ne tenemmo discorso e dall'osservazione che potemmo fare che il suo uso è quasi totalmente bandito.

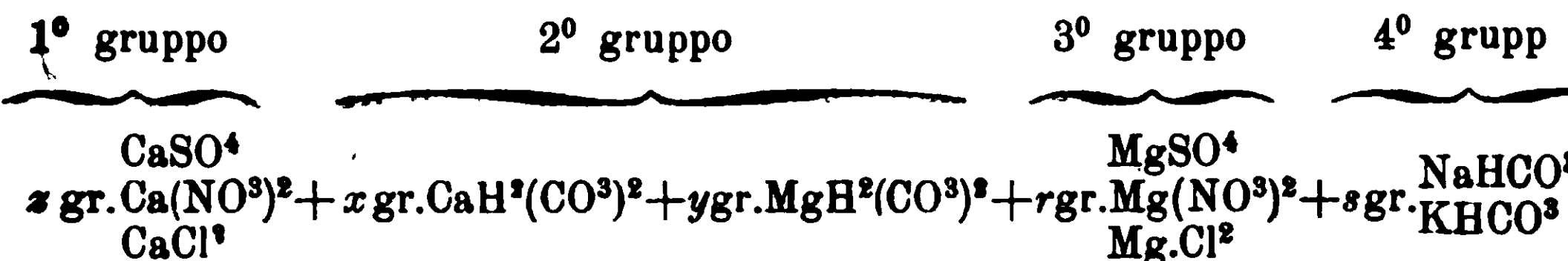
Senza di esso tuttavia l'eliminazione totale della magnesia è impossibile a farsi; si è perciò che noi proporremmo di sostituirvi pesi equivalenti di carbonato sodico e calce nello stesso tempo.

Con ciò si ha la totale precipitazione della magnesia come si sarebbe potuto ottenerla con idrato sodico.

$$MgSO^4 + Ca(OH)^2 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Mg(OH)^2 + Na^2SO^4$$

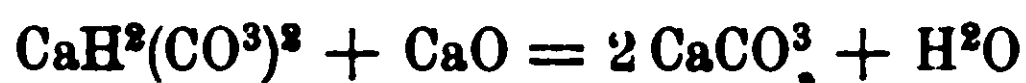
Non si ha con ciò aumento di spesa ed impiegando due soli reagenti le formole di Kalman vengono di assai semplificate.

La composizione generale di un'acqua può venire espressa così

$$\underbrace{z\,gr.\begin{matrix}CaSO^4\\Ca(NO^3)^2\\CaCl^2\end{matrix}}_{1^\circ\ gruppo}+\underbrace{x\,gr.CaH^2(CO^3)^2+y\,gr.MgH^2(CO^3)^2}_{2^0\ gruppo}+\underbrace{r\,gr.\begin{matrix}MgSO^4\\Mg(NO^3)^2\\Mg.Cl^2\end{matrix}}_{3^0\ gruppo}+\underbrace{s\,gr.\begin{matrix}NaHCO^3\\KHCO^3\end{matrix}}_{4^0\ grupp}$$

I composti del primo gruppo sono precipitati dal carbonato sodico

$$CaSO^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4$$

Quelli del secondo gruppo dalla calce caustica

$$CaH^2(CO^3)^2 + CaO = 2\,CaCO^3 + H^2O$$
$$MgH^2(CO^3) + 2\,CaO = MgO + 2\,CaCO^3 + 2\,H^2O \quad (^2)$$

Quelli del terzo dal carbonato e ossido di calcio simultaneamente

$$MgSO^4 + Na^2CO^3 + CaO = MgO + CaCO^3 + NaSO^4$$

Su quelli del quarto gruppo finalmente reagisce l'ossido di calcio mettendo in libertà dell'idrato di sodio nelle proporzioni di un equivalente di esso per due di calce

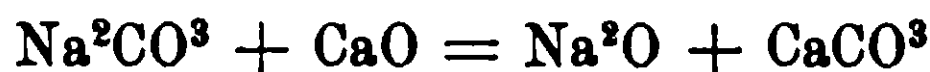
$$NaHCO^3CaO = CaCO^3 + NaOH$$

e questo reagisce sui composti del terzo gruppo e va quindi in diminuzione della calce e del carbonato sodico che si impiegano.

(1) Con quest'ultimo termine si tiene conto dell'acido carbonico allo stato di bicarbonato alcalino ciò che non fa il Wehrenfennig.

(2) Nella memoria di Wehrenfennig si fa giustamente notare quanto già avevano osservato da Berenger, Stingi e Cockenhausenz; cioè che per ottenere l'eliminazione completa del bicarbonato di magnesio, bisogna impiegare una quantità di calce caustica, doppia di quella che basta per precipitare una quantità equivalente di bicarbonato di calcio.

per precipitare appunto questi composti e che reagendo fra di loro, danno luogo alla formazione di idrato sodico secondo la reazione

$$Na^2CO^3 + CaO = Na^2O + CaCO^3$$

Se pertanto noi a somiglianza di quello che fece Kalman indichiamo con

con a l'acido carbonico combinato

con b la calce totale

con c la durezza totale

e supponiamo che $z . x . y . r . s$ i quali prima indicavano i grammi delle singole combinazioni contenute nell' acqua, ci rappresentino invece i grammi di carbonato sodico che corrispondono a tali combinazioni avremo

$$a = x + y + \frac{s}{2} \qquad (I)$$

$$b = z + x \qquad (II)$$

$$c = r + x + y + r \qquad (III)$$

Ciò posto il carbonato sodico da impiegarsi dovrà essere in quantità α tale da essere sufficiente a precipitare i sali del 1[0] grnppo (z); più insieme alla calce quelli del terzo gruppo (r); da questa quantità ($z + r$) bisognerà però togliere una quantità di carbonato sodico, corrispondente all'idrato sodico che si forma per la reazione dell' ossido di calcio sui sali del quarto gruppo ossia $\frac{s}{2}$; onde la quantità totale α di carbonato di sodio sarà espressa da

$$\alpha = z + r - \frac{s}{2}$$

sottraendo la (I) della (III) si ha

$$z + r - \frac{s}{2} = c - a = \alpha$$

$c - a$ ci darà dunque la quantità di carbonato di sodio da impiegarsi.

Quanto all' ossido di calcio noi dovremo impiegarne una quantità β che sia sufficiente a precipitare i bicarbonati di calcio (x), più i bicarbonati di magnesio ($2y$); più insieme al carbonato sodico i sali del terzo gruppo (r), più ancora quello che reagisce coi bicarbonati alcalini (s) (1).

Da questa quantità $x + 2y + r + s$ bisognerà però detrarre una quantità di ossido di calcio, corrispondente all'idrato di sodio che si forma, per la reazione succitata dell'ossido di calcio stesso sui bicarbonati alcalini; idrato di sodio che come ognuno vede reagirà coi sali del terzo gruppo.

Questa quantità è eguale ad $\frac{s}{2}$ per cui la quantità complessiva β di ossido di calcio sarà

$$\beta = x + 2y + r + s - \frac{s}{2}$$

ossia

$$\beta = x + 2y + r + \frac{s}{2} \qquad \text{(IV)}$$

ma

$$x + y + \frac{s}{2} = a$$

onde sostituendo nella (IV) si ha

$$\beta = a + y + r \qquad \text{(V)}$$

Ora per la (III) si ha

$$y + r = c - (z + x) \qquad \text{(VI)}$$

ma si ha pure che

$$z + x = b \qquad \text{(II)}$$

onde sostituendo nella (VI)

$$y + r = c - b$$

(1) $NaHCO^3 + CaO = CaCO^3 + NaOH$.

e sostituendo nella (V) questa diventa

$$\beta = a + c - b$$

che è la quantità di ossido di calcio che occorre per la dolcificazione, espressa però in carbonato sodico.

Abbiamo applicato il suesposto alle acque Marcia, Felice e Pistoja e riportiamo qui sotto i risultati. Il dolcificamento fu raggiunto completamente.

Acqua Marcia.

$CO^2 = a = 12{,}23$	equivalenti	a gr.	29,679	di Na^2CO^3
$CaO = b = 11{,}627$	"	"	22,008	" "
$CaCO^3 = c = 29{,}00$	"	"	30,740	" "

Carbonato sodico occorrente

$$a = c - a = 30{,}740 - 29{,}679 = \text{gr. } 1{,}061$$

Ossido di calcio occorrente

$$\beta = a + c - b = 29{,}679 + 30{,}740 - 22{,}008 = \text{gr. } 38{,}411$$

espressi in Na^2CO^3 che equivalgono a gr. 20,293 di CaO.

Acqua Felice.

$CO^2 = a = 11{,}44$	equivalenti	a gr.	27,560	di Na^2CO^3
$CaO = b = 12{,}78$	"	"	24,194	" "
$CaCO^3 = c = 29{,}00$	"	"	30,740	" "

Carbonato sodico occorrente

$$\alpha = c - a = 30{,}740 - 27{,}560 = \text{gr. } 3{,}180$$

Ossido di calcio occorrente

$$\beta = a + c - b = 27{,}560 + 30{,}740 - 24{,}194 = \text{gr. } 34{,}106$$

espressi in Na^2CO^3 che equivalgono gr. 18,018 di CaO.

Acqua di Pistoja.

CO^2	$a =$ 7,348	equivalenti a gr.	17,702	di	Na^2CO^3
CaO	$b =$ 8,666	„ „	16,403	„	„
$CaCO^3$	$c =$ 18,50	„ „	19,610	„	„

Carbonato sodico occorrente

$$\alpha = c - a = 19,610 - 17,702 = \text{gr. } 1,908$$

Ossido di calcio occorrente

$$\beta = a + c - b = 17,702 + 19,610 - 16,403 = \text{gr. } 20,904$$

espressi in Na^2CO^3 che equivalgono a gr. 11,046 di CaO.

Praticamente noi operavamo nel modo seguente:

Pesavamo esattamente l'ossido di calcio e poi lo spegnevamo con piccola porzione dell'acqua da dolcificarsi e quando era completamente spento; cioè dopo parecchie ore; lo versavamo nella massa totale dall' acqua. A questa aggiungevamo dopo qualche tempo il carbonato sodico in soluzione titolata onde meglio valutarne la quantità; poichè questo sale cristallizzato, sfiorisce facilmente all'aria perdendo parte della sua acqua di cristallizzazione.

Roma. Laboratorio di Chimica Applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola per gl'Ingegneri.

Il sistema periodico di Mendelejeff e i nuovi componenti dell'aria;

nota di A. PICCINI.

(Giunta il 10 gennaro 1899).

La scoperta dell'Argo, non solo aprì un nuovo campo di ricerche sperimentali, che già dettero largo frutto e un più largo ancora ne promettono per l'avvenire, ma ha fornito motivo a svariate discussioni sui punti sostanziali della sistematica; e mai, come in questi ultimi quattro anni, il sistema periodico degli elementi è stato ricercato fino nelle sue viscere più recondite, messo addirittura nel tavolo anatomico. Prima il Rayleigh e il Ramsay, in seguito moltissimi chimici tentarono diverse vie per fare entrare nel sistema il nuovo componente dell'aria; mentre altri, reputando impossibile il collocarvelo, e non avendo alcuna obbiezione da muovere contro le esperienze eseguite, conclusero (forse con troppa fretta) che la legge periodica non era una legge di natura, dichiararono artificiosa la classificazione su di essa basata. E allora la questione si allargò: il sistema periodico non serviva per il nuovo componente dell'aria, non doveva servire neppure per gli elementi noti da prima: si riunirono insieme le critiche superficiali comparse qua e là per opera di chi non aveva capito i nuovi principii di classificazione o, per amore all'antico, non aveva saputo staccarsi dai vecchi [1] e si arrivò non solo a negare l'importanza e la correttezza scientifica delle speculazioni del Mendelejeff, ma perfino la loro utilità pratica; e, dimenticando che queste sole dettero il modo di prevedere l'esistenza e le proprietà di nuovi elementi e seppero con sicura esattezza tracciare *a priori* intere serie di ricerche (ad es. quella sull'uranio eseguita poi da Zimmermann), si pronunziarono giudizii come il seguente: *Ce ne sont,* à coup sûr *pas des tentatives dans le genre di celle de M. Mendelejeff qui peuvent faire avancer la chimie minèrale* [2].

(1) Vedi, fra gli altri, M. Mundan. Argon u. Helium (Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträde I, 156, 1-8).

(2) M. Myrouboff Les actualités chimiques, t. I, pag. 31. Iu uu lavoro critico, di cui mi sto ora occupando, esaminerò con una certa ampiezza le obiezioni fatte al sistema perio-

Il Ramsay, continuando le sue esperienze insieme al Travers scoprì sei mesi sono nell'aria tre nuovi gas — il *Krypto* il *Neo* e il *Metargo* — e, quantunque finora siano poco studiati, e solo approssimativamente se ne conoscano le densità e gli spettri, si può esser certi che le discussioni fatte per l'argo si rinnoveranno e si estenderanno ai suoi giovani compagni: anzi il Crookes ha già tentato di trovar loro un posto modificando la forma della sua curva genetica degli elementi ([1]).

Mi sembra quindi giunto il momento di richiamare l'attenzione benevola dei colleghi sopra la questione pregiudiciale. Il sistema periodico di Mendelejeff è fatto per accogliere un elemento o più elementi, dei quali ci è ignota qualsiasi forma di combinazione? Io credo di no; e mi sia concesso di prendere in esame qualcuno dei più autorevoli giudizii sull'argo, sia per avere occasione di preparare il lettore, sia perchè risultino chiari i motivi dell'equivoco, in cui ci aggiriamo.

Nella prima memoria sull'argo ([2]) il Rayleigh e il Ramsay si posero nettamente la questione di sistematica. *Se l'argo è un elemento si può dubitare con ragione che la tabella del sistema periodico sia completa; come pure si può dubitare se non esistano ancora elementi, i quali non possono essere collocati fra quelli di cui è formata.* L'avere espresso i due dubbi *simultaneamente* e l'averli espressi in quella data forma esclude che gli Autori volessero alludere alla questione da me posta: essi vollero semplicemente significare il timore che il sistema periodico, in faccia alla loro interessantissima scoperta, potesse (*non dovesse*) mostrarsi manchevole. Eppoi si tratta di semplici dubbî: tanto è vero che i due

dico, o le diverse proposte di correzioni e di modificazioni. Mi limito qui ad accennare che l'obiezione principale del Wyrouboff, l'unica la quale abbia *un'apparenza* di verità — cioè l'imbarazzo che possono dare i perossidi del tipo dell'acqua ossigenata, quando si voglia fissare il limite massimo di combinazioni degli elementi — è stata da me eliminata *con fatti*, non con speculazioni sino dal 1885 e più completamente nel 1896. (Piccini. Transunti Acc. Lincei 1885: Sul limite di combinazione e sul sistema periodico degli elementi pag. 27, 46. Torino, E. Loescher 1885. — Zeitschr. f. anorgan. Chem. XXII, 169).

In quanto alla valenza dei metalli della cerite le recentissime ed importanti esperienze ed osservazioni del Muthmann (Beri. Ber. XXXI, 1829) confutano vittoriosamente il Wyrouboff.

([1]) Chem. News, LXXVIII, 25.

([2]) Zeitsch. phys. Chemie XVI, 367, 368.

autori in questa stessa Memoria, e il Ramsay in altre successive, tentano tutte le vie per trovare all' argon un posto e conservare il sistema; e, se i tentativi sono falliti, non si devo certo alla mancanza di buon volere e, direi, d'affetto per la grande, geniale generalizzazione del Mendelejeff (1). Il Rayleig e il Ramsay opinano che l' argo potrebbe collocarsi nel gruppo VIII e, precisamente, dopo il cloro; le sue proprietà corrisponderebbero *abbastanza bene* a quelle che si prevederebbero per un elemento in quella posizione. *Poichè la serie, la quale contiene:*

$$Si^{IV}_{n} \quad P^{III\ bis\ V}_{4} \quad S^{II\ bis\ VI}_{8\ bis\ 2} \quad e \quad Cl^{I\ bis\ VII}$$

potrebbe chiudersi bene con un elemento, che ha molecole monoatomiche ed è privo di valenza, cioè incapace di dare composti; o, se ne desse, si mostrerebbe ottovalente e d' altra parte con la sua monovalenza potrebbe fornire la transizione al potassio.

Il Mendelejeff invece opina che con la molecola monoatomica l'argo non può trovar posto nel sistema; con la molecola biatomica (ossia col peso atomico = 20) potrebbe essere collocata dopo il fluoro, *ma si affretta ad osservare* che, in tal caso, si troverebbe col fluoro e col sodio in rapporti ben diversi da quelli in cui gli elomenti del gruppo VIII del primo grande periodo si trovano col manganese e col rame, ossia si verrebbe a formare tra i due piccoli periodi un gruppo VIII sostanzialmente diverso da quello che riunisce le serie successive: e ciò potrebbe *solo ammettersi attesa la piccolezza del peso atomico, la quale conferisce agli elementi il carattere tipico* (2). Il Mendelejeff però inclina a ritenere che le future esperienze dimostreranno essere l' argo un polimero dell' azoto (N^3).

Mi sembra che il Rayleigh e il Ramsay non abbiano bene applicato il principio, su cui si fonda il sistema periodico; nè può giovar loro di scusa l' aver dichiarato: *Tali supposizioni sono del*

(1) Il Ramsay anzi in una lettera al Mendelejeff (febbraio 1895) scriveva che la classificazione periodica corrisponde completamente ai peso atomico dell'argo, e che anzi questo dà unà nuova conferma della legge periodica. (Vedi Mendelejeff. Principî di Chimica. pag. 754. 6ª edizione russa).

(2) Principî di chimica, p. 753 (6ª edizione russa).

tutto speculative; e possono mettersi quando in qualche modo portino ad esperimenti capaci di chiarire le anomalie di questo strano elemento. Si comprende come in argomento così oscuro si avanzino delle ipotesi anche arrischiate, allo scopo di ispirare nuove esperienze; ma, quando si tratta di applicare a una questione nuova dei principii vecchi, questi devono rimanere quali sono. In altri termini, potevano il Rayleigh e il Ramsay negare la verità della legge se credevano che la loro splendida scoperta ne costituisse un'eccezione, potevano proporre modificazioni al sistema, ma non di natura tale da distruggerlo nel momento stesso in cui tentavano farvi rientrare il nuovo corpo. E di vero, l'ammettere che dopo il cloro ci possano essere uno o più elementi a formare il gruppo VIII è disconoscere la funzione colligativa di questo gruppo, funzione fondamentale e, direi, vitalo per l'intero sistema. Si può supporre, in via di ipotesi ardita, che i due piccoli periodi divengano un giorno per la presenza del gruppo VIII un grande periodo; ma l'attaccare agli elementi della serie del cloro una coda di gruppo VIII condurrà forse a creare un nuovo sistema di classificazione, non certo a completare l'attuale che ne riceverebbe una ferita insanabile (1).

Un anno più tardi il Ramsay nel suo elegantissimo libro — *The gases of the atmosphere* — nel tornare a discutere sulla posizione dell'Argo si eleva a riflessioni ingegnose sulla grandezza dei pesi atomici degli elementi; ma quello che a me interessa si è di mettere in rilievo alcune considerazioni che egli fa sul sistema periodico per introdurre il lettore nell' argomento, considerazioni che dimostrano come, al solito, egli si allontani dai principii del Mendelejeff, proprio nel punto in cui vuole applicarli alla sua memoranda scoperta. Dopo aver detto che gli elementi di ciascun gruppo sono simili fra loro soggiunge: *Ma si sono vari fenomeni anomali* (!) *ed inesplicabili* (!) *connessi a questa disposizione degli elementi. Per esempio il rame, quantunque in alcuni composti rimpiazzi un atomo d' idrogeno e sia perciò monovalente, forma un maggior numero di combinazioni funzionando da bivalente e rimpiazzando due atomi d'idrogeno. L'oro, quantunque appartenga alla stessa colonna, è monovalente e insieme trivalente: il mercurio monovalente e*

(1) Mendelejeff. Giornale della Soc. fisico-chimica russa, XXXII, 70.

bivalente: il tallio monovalente e trivalente: lo stagno ed il piombo sono trivalenti e tetravalenti e così via. **È come se alcuni elementi avessero tendenza ad entrare in una colonna che non è la loro** (¹).

Il Ramsay sembra qui dimenticare che *la forma limite* è il carattere, il quale, unito al peso atomico, fa collocare un dato elemento in un dato gruppo: e quindi, finchè non si dimostri che la forma limite accenni a cambiare, non si parli di tendenza a passare in gruppi diversi. La tendenza degli elementi di uno stesso gruppo a dare forme inferiori al limite è poi del tutto normale, e si svolge anzi con una certa regolarità: per gli elementi delle serie impari si fa gradatamente più manifesta col crescere dei pesi atomici. L'alluminio p. es. accenna appena a dare col fluoro la serie AlX^2, del gallio conosciamo più di un composto GaX^2, per l'indio si è preparato anche $InCl$ e per il tallio la serie TlX è la più abbondante di termini e la più stabile: ma la forma limite di tutti questi elementi è RV^3, e perciò furono tutti collocati nel gruppo III. Analoghe osservazioni potrebbero farsi per il mercurio, per lo stagno e per il piombo e quindi nulla di irregolare e di strano nel senso del sistema periodico. Per quanto riguarda l'oro ed il rame (elementi di transazione fra le serie pari e le impari) si comprende, anzi si poteva prevedere, una valenza variabile: e il fatto che tali differenze *si ripetono ad intervalli determinati* ci dice che non vi è niente di anomalo riguardo alla periodicità: di inesplicabile rimane, e rimarrà purtroppo per un pezzo, soltanto la ragione intima per cui, in generale, le proprietà degli elementi e dei loro composti sono funzione periodica dei pesi atomici.

Ma sulla posizione del rame e dell'oro, che pure è tra quelle che si comprendono più facilmente quando si applichi giustamente (²) il criterio della periodicità, si fecero in varii tempi e da varii autori le stesse critiche poco fondate: e perfino L. Meyer, dopo aver detto (³) che il Mendelejeff non enunciò una regola generale quando affermò che *nei termini delle serie pari comparisce meglio il carattere metallico basico, mentre i* **corrispondenti** *termini delle serie*

(¹) Loco citato, pag. 220.

(²) Mendelejeff. Principii di chimica, pag. 110 (6ª ediz. russa).

(³) Mendelejeff. Ostwald's klassiker d. exact. Wissensch, n. 68, p. 55.

impari posseggono piuttosto proprietà acide, aggiunge che il Mendelejeff stesso si accorse subito che solo per alcuni elementi questo ha luogo ([1]) *e, per togliere di mezzo il meglio possibile le eccezioni, collocò Cu, Ag, Au del I gruppo fra parentesi e gli attaccò alle serie pari del gruppo III.*

Ma anche con ciò crede il Meyer non accomodata la questione, perchè rimangono Na, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl, Pb, elementi positivi e alcuni anzi molto positivi; dimodochè conclude che nelle serie pari vi sono tanti elementi positivi quanti negativi, e che è arbitraria la formazione di dodici serie e la distribuzione degli elementi in esse.

Mi sia lecito di osservare che il Mendelejeff collocò fra parentesi e ripetè i simboli del Cu, Ag, Au nel quadro del sistema periodico, in cui le serie sono scritte nelle linee orizzontali, ma non nell'altro che è il primo da lui dato (1869), in cui le serie sono scritte nelle colonne verticali, dove senz'altro chiara apparisce la transizione di Cu a Zu, di Ag a Cd e di Au ad Hg. Siccome i due quadri significano esattamente la stessa cosa e la differenza consiste soltanto nel modo di scrittura, inteso a mettere meglio in rilievo alcune peculiarità, la prima parte dell'osservazione del Meyer cade da se. In quanto all' altra parte che è la sostanziale, è da notarsi come il Meyer non abbia tenuto conto che il Mendelejeff non parla, e non poteva parlare, *in modo assoluto* di un carattere degli elementi, che è così relativo: al Meyer è sfuggito l' aggettivo *corrispondenti* a proposito dei termini delle due serie pari e impari. Ora è evidente che Na della serie 3ª è meno elettropositivo del termine corrispondente K della serie 4ª, come Mg è meno elettropositivo di Ca etc. e come S è più elettronegativo di Cr, Cl di Mn etc. Per il tallio poi è a dirsi che l'ossido Tl^3O è certo molto basico; ma Tl^2O^3 e di gran lunga meno basico degli ossidi della gadolinite e della cerite; e, siccome appunto per i composti TlX^3 il tallio si trova nel gruppo III, questi devono essere presi in considerazione: altrimenti si incorre nell'inesatto e nell'indeterminato, potendo un elemento dare composti acidi e basici a seconda della forma in cui si trova: e valgano per esempio il cromo e il manganese. A trarre dunque conclusioni corrette è necessario

([1]) L. Meyer. Die Modernen Theorien d. Chemie, p. 169 (6ª ediz.).

comparare gli elementi nelle stesse forme, e, nel caso speciale, nelle forme limiti; in quelle cioè, giova ripeterlo, che servono a fissare il gruppo. L'asserzione del Mendelejeff, giustamente intesa è quindi esattissima e di somma importanza, perchè ci spiega la funzione colligativa del gruppo VIII. E appunto perciò ho creduto non inutile il dilungarmi sull'argomento, che ha con la sistematica dei nuovi componenti dell'aria una relazione più stretta di quanto potrebbe credersi in principio; poichè, sconosciuta la nozione di gruppo, in generale, e la funzione del gruppo VIII, in particolare, il sistema tutto intero non ha ragion d'essere.

Eppure, o m'inganno, le scoperte del Ramsay avrebbero dovuto far porre la questione in modo del tutto diverso. Avrebbe dovuto, secondo me, porsi la questione di sistematica solo dopo aver dimostrato che questi gas sono delle sostanze uniche e semplici, escluso che si trattasse di polimeri di elementi noti, e acquistata la certezza di aver che fare con vere e proprie sostanze elementari. Si sarebbe così risparmiata una lunga serie di considerazioni che, senza averci per nulla istruito sulla natura dei nuovi corpi, confusero le idee, già non troppo chiare in molti, a proposito della legge periodica. Come stanno ora le cose non si può, a mio parere, trattare altra questione di quella pregiudiciale all'infuori; questione che ho formulato in principio e che desta interesse, qualunque sia per essere il risultato delle esperienze avvenire; e che anzi avrebbe potuto trattarsi anche prima si eseguissero le mirabili scoperte che la fanno porre adesso.

Il Wurtz nell'ultima edizione della sna *Thèorie atomique* dice che gli splendidi risultati ottenuti dal sistema periodico si debbono all'*idea semplicissima* di disporre gli elementi secondo l'ordine ere scente dei loro pesi atomici. È difficile il rintracciare la genesi di concetti così complessi, come quelli che informano il sistema periodico; ma, stando a quello che ne dicono gli stessi autori, le parole del Wurtz valgono per il Newland e per altri, non certo per il Mendelejeff, che non arrivò a tentoni alla legge periodica, partendo da disposizioni più o meno variate di numeri, ma la vide attraverso *il fatto* che tra gli elementi a peso atomico elevato vi sono gli analoghi di quelli a peso atomico inferiore [1]; ossia le

[1] Ostwald's. Klassiker d. ex. Wissensch, n. 68, p. 47.

proprietà ricorrono, si ripetono, mentre i pesi atomici crescono progressivamente. E alle differenze genetiche corrispondono le differenze dello sviluppo; poichè il Mendelejeff, valendosi con sintesi felicissima di uno straordinario numero di fatti di diversa natura, abbia dato al concetto di analogia tra gli elementi un' estensione e, al tempo stesso, un significato così chiaro e definito come nessuno seppe dargli prima di lui. E se tale concetto non è bene penetrato nella mente di tutti i chimici si deve all' abitudine inveterata di considerare gli elementi soltanto gruppo per gruppo e in certe date forme, non tutti insieme e in tutte le forme, tenendo conto dei *gradi* di analogia e di dissomiglianza (1) che regolarmente si osservano fra gli omologhi e gli eterologhi. A questo si deve (e alla diffidenza che avevano ispirata le tante proposte di relazioni seriali, sognate negli accessi di quella che il *Berzelius* chiamava *Multiplenfieber*, proposte che precedettero ma non prepararono certo la grande opera del Mendelejeff (2)), se il sistema periodico, confuso in principio con tentativi di genere ben diverso, non attirò subito su di sè l'attenzione: nè credo v'influisse, come opina il Seubert, l' esposizione troppo diffusa e particolareggiata. Era necessario richiamare l'attenzione su fatti numerosissimi i quali concordi davano argomenti in favore della legge che si voleva stabilire; ogni singolo argomento di per sè portava il suo contributo, mentre l' insieme di essi conduceva a ciò che nelle scienze fisiche chiamasi certezza. A somiglianza del fascio dei littori che resisteva ad ogni sforzo ed era formato di fragili verghe! Senza l'indagine minuziosa, analitica, non si sarebbe avuta questa sintesi così potente: e l'esporre i risultati con tutti i particolari era necessario per istallare negli altri i convincimenti dell'autore e, quel che più importa, per insegnare il modo di discutere le quistioni di sistematica.

Sino dalla prima Memoria che il Mendelejeff pubblicò sull'argomento si rivela (4) che le cosidette proprietà chimiche attrassero soprattutto la sua attenzione; e anzi nel titolo di essa ai caratteri

(1) Mendelejeff. Giornale della Società fisico-chimica russa, XXI, 232.

(2) Ostwald's. Klassiker d. ex. Wissenschaft, n. 68, p. 46.

(3) Ibidem, p. 125.

(4) Mendelejeff. Principî di chimica, p. 449 (6ª ediz. russa).

fisici degli elementi non si accenna neppure; e se egli solo potè, fino da principio, prevedere l'esistenza di nuovi elementi e attentarsi a proporre numerose modificazioni di pesi atomici (che l'esperienza ha poi confermate) è appnnto perchè aveva compreso come le proprietà chimiche, quando debitamente apprezzate nei loro più minuti particolari e comparate con larghi criterii, avrebbero condotto a un sistema naturale di classificazione più facilmente dei caratteri fisici; i quali allora apparivano ed ancora appariscono meno intimamente e direttamente connessi con la natura degli atomi, ossia di ciò che egli chiama elemento. In seguito accordò un' importanza sempre crescente ai caratteri fisici (1) e gli studi ulteriori dimostrarono che buon partito poteva trarsene specialmente in appoggio o a conferma di quello che le proprietà chimiche avevano rilevato; ma al tempo stesso consigliano molta cautela nel farne uso. Così ad es.: la funzione chimica del gallio fu con mirabile sagacia preveduta, ma un punto di fusione così basso non fu sospettato per un metallo intermedio fra l' indio e l' alluminio. Dopo la determinazione di Leooq de Boisbaudran il Mendelejeff ha tentato di dimostrare che qualche cosa di simile avrebbe potuto prevedersi; ma si accorge di battere un terreno mal sicuro e fa delle giuste restrizioni riguardo alla dipendenza diretta delle proprietà fisiche dei valori dei pesi atomici, piuttosto che da quelli dei pesi molecolari. Sia comunque, è certo che nella sistematica mendelejeffiana le proprietà chimiche degli elementi hanno il primo ufficio, a cominciare da quelle che possono esattamente misurarsi (peso atomico, forza di combinazione) ad arrivare alle altre che non consentono una esatta misura (basicità, attitudine a combinarsi con l'idrogeno etc.): e mal si comprende come, trascurando questo, siansi voluti applicare i suoi principii a corpi che tali proprietà non hanno ancora mostrato.

E qui è a dirsi come il Flawitzky (2) e il Thomsen (3) comparando la variazione periodica delle funzioni trigonometriche, e precisamente della cotangente, con la variazione periodica dei caratteri degli elementi hanno creduto, anzi preveduto, non solo pos-

(1) Ostwald's. Klassiker d. ex. Wissenschaften, n. 68, p. 41-42.
(2) Zeitschr. f. anorg. Chem., XI, 264,
(3) Ibidem, IX, 190, 283.

sibile, ma necessaria per il sistema periodico l'esistenza di elementi con carattere elettrico = 0 e con valenza = 0, ossia privi di chimismo: e di questi hanno costituito una specie di *gruppo cuscinetto* all'estremità degli attuali periodi.

Il Mendelejeff osserva che il *tentativo merita attenzione* (1), *ma che non esprime affatto l'assenza di elementi intermedi p. es. fra Mg e Al e tale assenza, oppure tale discontinuità, ha un importantissimo significato*. In altri termini, in ogni periodo non è contenuto un numero infinito di punti come quello che forma la linea, ma un certo, determinato numero di punti corrispondenti ai valori dei pesi atomici (2). Ma v'è di più: nella formula

$$e = a \text{ cotang } 2 \pi \varphi (p)$$

e è il carattere elettrochimico *a* è una costante e φ (p) *una qualunque* funzione del peso atomico; ma, lasciando così indeterminata la funzione φ (p) a che cosa si riduce il significato di tutta l'espressione, che pure dal suo autore era destinata a rappresentare la dipendenza delle proprietà degli elementi dai loro pesi atomici?

Il Thomsen non si spiega come elementi così negativi, quali gli alogeni, si trovino immediatamente prima di elementi positivi, quali i metalli alcalini; mentre variazioni molto maggiori nei pesi atomici danno luogo a differenze molto minori. Credo che nessuno sappia spiegare questo fatto meglio del Thomsen, perchè la legge periodica è finora una legge perfettamente empirica; ma osservando come esso si ripeta regolarmente, ad intervalli determinati, non si può non riconoscervi il carattere di periodicità.

Del resto, qualunque sia il valore di queste speculazioni, esse non possono per le ragioni anzi dette considerarsi quali svolgimenti o perfezionamenti del sistema periodico, e anche perchè necessariamente i valori numerici dei pesi atomici devono essere discontinui. Tal sistema ha fornito una tabella a doppia entrata come la tavola pitagorica: il gruppo è dato dalla forma limite di combinazione, la serie del peso atomico. In essa quindi non possono trovar posto elementi di cui non si conosce alcuna forma di com-

(1) Principî di chimica, pag. 448 (6ª ediz. russa).

(2) Giornale della Società fisico chimica russa, XXII, 240.

binazione, e che non possono perciò esser collegati con gli altri nè fra loro per le relazioni di eterologia, o di omologia, come lo sono tutti quelli conosciuti finora.

Io non domanderò all'avvenire se dovremo ammettere l'esistenza di elementi privi di chimismo: ricorderò soltanto che il Mendelejeff intende per elementi *quei componenti materiali dei corpi semplici e composti, che ne determinano il comportamento fisico e chimico* ([1]) e che a tali componenti materiali il suo sistema si riferisce. Se il futuro dimostrerà che i nuovi componenti dell'aria sono elementi, ed elementi nel senso ora indicato, molto probabilmente additerà, con le modificazioni arrecate, anche il posto che essi devono occupare nel sistema; oppure ce li confermerà come sostanze prive di chimismo e allora bisognerà ricorrere a principii affatto diversi di classificazione, proporre un sistema affatto diverso, in cui le proprietà chimiche non siano prese in considerazione, basato intieramente sui caratteri fisici e sui valori dei pesi atomici. Si tratta di una relazione nuova, della quale nulla può essere anticipato.

Questa a me pare la sola logica conclusione: se poi qualcuno arriverà ad escogitare un sistema *unico*, in cui vi sia posto per gli elemeuti attivi e per le sostanze elementari confermate inattive, egli avrà fatto cosa del tutto nuova, avrà reso un segnalato servigio alla scienza; ma non avrà completata l'opera del Mendelejeff, il cui sistema resterà quello che è ora, sempre adatto a contenere gli elementi per i quali fu concepito e a metterne bene in rilievo le analogie e le differenze. Con ciò non si esclude che anche in questo possano introdursi dei perfezionamenti, sviluppandone i principii ed estendendone le deduzioni; anzi giova sperare che presto sarà messo in grado di spiegare e prevedere cose che per ora non spiega e non prevede; e, tra queste, il fatto importantissimo che elementi diversi, per il loro comportamento generale, possono somigliarsi moltissimo quando appariscano nelle stesse forme di combinazione — fatto che, male interpetrato, ha servito ad introdurre e a conservare nella sistematica gravissimi errori, e a falsare il concetto di analogia. Così p. es. tra il cromo e il vanadio nella forma del sesquiossido e del protossido v'è certamente come io stesso ho dimostrato ([2]) in molti lavori, più analogia che

([1]) Ostwald's. Klassiker d. exact. Wissenschaft, n. 68, p 41.

([2]) Vedi specialmente Gazz. Chim., XXII, 55. Zeitschr. f. anorgan. Chem. XI, 106 e XIII,

tra il vanadio e il tantalio nella loro forma limite RX^5, caratteristica del gruppo; eppure questi elementi sono omologhi e quelli eterologhi fra di loro.

Come pure i composti ramosi somigliano molto ai mercurosi e i composti ramici ai composti mercurici; di qui autori distintissimi hanno fatto rimprovero al sistema periodico di aver separato questi due metalli, senza pensare però che il rame può dare con l'ossigeno un composto superiore (acido ramico) mentre del mercurio non si conosce un ossido superiore a HgO. Vale a dire questi due elementi hanno un limite di combinazione diverso e quindi non possono ritenersi analoghi fra loro, pure presentando nelle stesse forme caratteri simili.

È evidente che la forma di combinazione è una causa determinante le analogie anche fra gli elementi dissimili; ma d'altra parte non tutti i protossidi RO nè tutti i sesquiossidi R^2O^3 etc. hanno funzione simile: e quindi o la forma di combinaziene non è l'unica causa determinante le analogie, o si tratta di serie di composti, i quali si modificano gradatamente per una regola a noi ignota e ci è dato riconoscere l'analogia fra i termini più vicini soltanto. Queste ed altre questioni importantissime potranno risolversi senza venir meno ai principii e alle definizioni del Mendelejeff: ma non si parli di rigettare o confutare il suo sistema, perchè non si presta ad accogliere corpi che per definizione non possono entrarvi.

Quello che si è detto per i componenti dell'aria si può ripetere per l'Helio e le esperienze avvenire dimostreranno che si è avuta troppa fretta a dichiarare elementi queste sostanze, o additeranno l'esistenza di corpi che, ad evitare confusione, bisognerà distinguere con altro nome degli attuali elementi chimici, se si vuole che le parole abbiano un significato preciso ed esatto.

Farò notare infine che, di quanti si accinsero a proporre classificazioni di elementi, (anche di quelli che sono riguardati come fondatori del sistema periodico) solo il Mendelejeff fino dalla prima sua Memoria sull'argomento [1] credè necessario di mettere bene in rilievo il concetto di elementi e distinguerlo nettamente da

441; Orosi, XVIII, 253 e XIX, 325. Ho poi in corso di stampa una Nota in cui si descrivono il solfato VSO^4+7H^2O e i solfati doppi $VSO^4.(NH^4)^2SO^4+6H^2O$, $VSO^4.K^2SO^4+6H^2O$ perfettamente analoghi al solfato cromoso e alle sue combinazioni coi solfati alcalini.

[1] Ostwald's. Klassiker d. ex. Wissensch., u. 68. p. 27.

quello di corpo semplice; e in tutte le sue pubblicazioni successive vi ha sempre insistito con chiarezza ed efficacia. Per il suo sistema quindi, che a questo concetto fondamentale s'informa, la questione da me formulata ha ragione d'essere e non può attendere che una sola risposta (1).

Firenze. Laboratorio di chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori.

Determinazione dello solfo totale nei carboni fossili;

nota di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(Giunta il 2 febbraro 1899)

Per la determinazione dello solfo totale nei carboni fossili, già da tempo sono stati proposti vari metodi i quali, per la maggior parte, riposano sulla ossidazione dello solfo ad acido solforico e successivo dosamento a solfato baritico. La ossidazione dello solfo ad acido solforico ora è consigliata per via umida, ora per via secca. Fra i metodi per via umida abbiamo principalmente quelli di Lassaigne, Fleck, Stein, Pearson, Crosley, Carius, Beudant, Daguin e Rivot; fra quelli per via secca, i metodi di Holbe, Debus, Russel, Eschka, Stock, Herl, Brullè, Neilton. Abbiamo ancora altri metodi; e così, combustione del carbone sia in ossigeno (Warren, Brugelmann), sia in ossigeno e bromo (Mister, Sauer) e susseguente determinazione dell'anidride solforosa, condotta ad acido solforico ecc.; Rollet, inoltre, propose il dosamento dello solfo dal sol-

(1) Il mio amico prof. Nasini, mentre in principio ritenne possibile di collocare dopo il fluoro *l'argo* col peso atomico = 20 e opinò che il sistema di Mendelejeff verrebbe *completamente demolito se l'argo avesse il peso atomico = 40* (Atti del R. Istituto Veneto, VI, 705, marzo 1895), adesso chiama FORSE *inutili i conati per applicare all'argo e agli altri elementi inattivi la legge periodica; giacchè, mancando essi della proprietà fondamentale su cui il sistema stesso è basato, quella di dare origine a combinazioni,* POTREBBERO BENISSIMO *non rientrare in un quadro che presuppone come una linea principale la forma di combinazione.* (Gazz. chim., XXVIII, 82, marzo 1898). Questo dubbio sorto nella mente di un distinto investigatore dopo tre anni occupati in ricerche sperimentali sull'argomento (l'ultima delle quali renderebbe probabile la scoperta del Coronio — R. Accad. Lincei, Rendiconti, vol. VII, 73. agosto 1898) mi ha incoraggiato ad esporre il convincimento che dalla scoperta dell'argo in poi si è andato maturando nella mia mente.

furo idrico ottenuto per azione d' idrogeno nascente sul combustibile. Fra questi metodi quello che, più di ogni altro ha incontrato il favore degli analisti per l' esattezza e la semplicità sua, si è quello dl Eschka, raccomandato, fra gli altri, da Bailey (1), da Rothe (2) e ultimamente anche da G. L. Heath (3).

Il metodo di Eschka, come è noto, consiste nel mescolare il combustibile, ridotto in polvere finissima, con ossido magnesiaco e carbonato sodico, riscaldando moderatamente in crogiuolo di platino scoperto, per una ora circa, di tanto in tanto rimuovendo la massa con un filo di platino. Dopo raffreddamento si getta la massa in molta acqua, vi si aggiunge acqua di bromo finchè persista una colorazione giallognola nel liquido e si scalda a bagno-maria fino a scolorimento completo. Si filtra, allora, al filtrato si aggiunge acido cloridrico in leggero eccesso, e si scalda ancora fino a totale scomparsa del bromo postosi in libertà; dopo che il liquido si è completamente scolorito vi si aggiunge cloruro baritico determinando così a solfato baritico lo solfo contenuto nel combustibile.

Avendo avuto occasione di eseguire un certo numero di determinazioni di solfo in vari combustibili, abbiamo noi pure adoperato questo metodo di Eschka, di cui abbiamo potuto apprezzare la semplicità ed esattezza. Però le successive manipolazioni che gli sono necessarie richiedono un tempo molto lungo: si è per ovviare a questo inconveniente che abbiamo rivolta la nostra attenzione alla ricerca di un metodo il quale, pur non cedendo a quello di Eschka per semplicità ed esattezza, permettesse una più sollecita esecuzione. Questo metodo, di cui abbiamo potuto apprezzare la convenienza, forma appunto soggetto di questa nota.

Il combustibile ridotto in polvere finissima si unisce intimamente con una miscela di biossido di manganese, permanganato potassico e carbonato sodico. Si pone il tutto in un crogiuolo di platino, si aggiunge un leggero strato della miscela ossidante e si scalda per una mezza ora, dapprima debolmente, poi fino ad arroventare il fondo del crogiuolo. In questo modo si ha rapida e completa combustione del combustibile. Dopo raffreddamento si versa la massa

(1) Journ. Soc. chem.-Indus. 1889, 860.
(2) Mittheil. der Versuchstat. Berlin, 1891, 107.
(3) Journ. Americ. Chem. Soc. 1898, XX, 630.

in un bicchiere contenente 40 a 50 c. m. c. di acqua, si acidula con acido nitrico e si scalda. Si filtra e nel filtrato si determina senz'altro il solfato a mezzo di cloruro baritico.

Il biossido di manganese per la miscela ossidante deve essere puro più che è possibile scegliendo accuratamente dei pezzi di pirolusite ben cristallizzata e tenera o conviene assicurarsi che essa non contenga solfo eseguendo, all' uopo, una prova in bianco con la miscela ossidante.

Le dosi che abbiamo riconosciuto meglio corrispondenti allo scopo, sono

Combustibile.	Gr.	1
Biossido di manganese . . .	„	4
Permanganato potassico . .	„	1
Carbonato sodico (secco) . .	„	2

Abbiamo applicato questo metodo ad alcuni fra i combustibili già analizzate col metodo di Eschka e riportiamo qui i resultati ottenuti :

	Metodo di Eschka		Nuovo metodo	
	solfato baritico	corrispond. a solfo	solfato baritico	corrispond. a solfo
I.	gr. 0,0910	gr. 0,0125	gr. 0,0915	gr. 0,01256
II.	„ 0,1681	„ 0,0231	„ 0,1684	„ 0,02314
III.	„ 0,1350	„ 0,01855	„ 0,1354	„ 0,01861
IV.	„ 0,0990	„ 0,01361	„ 0,0993	„ 0,01361

Per stabilire poi maggiormente l'esattezza del metodo, abbiamo fatto altre prove aggiungendo ad uno dei combustibili (il II) quantità note di solfo libero, solfo combinato (pirite), solfo organico (solfurea), applicando in confronto i due metodi :

I.	Combustibile II .	gr. 1	contenente solfo gr.	0,0231
	Solfo libero .	„ 0,01	„ „ „	0,01
	Pirite	„ 0,02	„ „ „	0,0106
			Solfo totale gr.	0,0437

corrispondente a solfato baritico gr. 0,31519. Abbiamo trovato:

col metodo d'Eschka:

Solfato baritico gr. 0,3178 corrispondente a solfo: gr. 0,04364

col nuovo metodo:

Solfato baritico „ 0,3180 „ „ „ „ 0,04367

II. Combustibile II gr. 1, contenente solfo gr. 0,0231
Solfurea. . . „ 0,04 „ „ „ 0,0168

Solfato totale gr. 0,0399

corrispondente a solfato baritico: gr. 0,2905. Abbiamo trovato:

col metodo d'Eschka:

Selfato baritico gr. 0,2901 corrispondente a solfo gr. 0,03982

col nuovo metodo:

Solfato baritico „ 0,2903 „ „ „ „ 0,03986

Come si vede i risultati non potrebbero essere più soddisfacenti e noi non esitiamo a proporre il nostro metodo, il quale si raccomanda e per rapidità e per esattezza, per la determinazione dello solfo nei combustibili e anche in altre sostanze.

Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

Pozzolane naturali ed artificiali;

di G. GIORGIS e U. ALVISI.

(*Giunta il 20 marzo 1899*).

Volendo studiare le pozzolane in quanto al loro valore tecnico abbiamo creduto di unirvi un cenno sui depositi di esse, sulle pozzolane artificiali e sulle teorie principali emesse intorno alla presa dei materiali idraulici.

Abbiamo pertanto diviso il nostro lavoro in quattro parti:

1. Pozzolane naturali vulcaniche e non vulcaniche.
2. Pozzolane artificiali.
3. Saggi tecnici sulle pozzolane.
4. Breve cenno intorno alle principali teorie sulla presa dei materiali idraulici.

Nella speranza poi che il lavoro bibliografico da noi fatto potesse riuscire di qualche utilità a chi voglia occuparsi di questo argomento o di argomenti affini, riportiamo infine un indice delle opere e delle memorie da noi consultate e che verremo man mano citando col numero d'ordine con cui le abbiamo disposte cronologicamente.

POZZOLANE.

Est etiam genus pulveris, quod efficit naturaliter res admirandas.

(M. Vitruvio Pollione. De Architectura, liber 2°, caput 6°).

Puteolamus pulvis, si aquam attigit, saxum fit.

(Seneca. Quaestionum naturalium).

Nell'arte del costruire in senso largo sotto il nome di pozzolane [1] vengono oggi compresi tutti quei materiali che impastati con calce grassa possono dare ciò che altra volta denominavasi

[1] Secondo Plinio (libro XXXV, cap. 13) la pozzolana era così chiamata perchè si rinveniva nei colli *Puteolani*. Filandro invece nel Commento a Vitruvio opinerebbe che questo nome derivasse dal fatto che si scavava da pezzi.

cemento ossia un prodotto capace di far presa sott'acqua (53). Però non molto tempo indietro, questa parola era adoperata in senso più ristretto; basta infatti risalire di pochi anni nel secolo scorso, quando le pozzolane artificiali non erano conosciute o lo erano pochissimo, come pure non si era ancora constatata la proprietà pozzolanica in certe roccie speciali (roccie amfiboliche, roccie silicee, sabbie argillose o arene, sabbie di Bretagna e crete a silice gelatinosa) di origine non vulcanica. Sotto il nome di pozzolana veniva allora designato (205) " unicamente un tufo vulcanico, tenero e friabile " composto essenzialmente di silice, di allumina e di ossido ferrico, cui si trovano mescolate accidentalmente della magnesia, della " calce, della potassa e della soda ".

Queste roccie [1] si riscontrano sempre in vicinanza di vulcani spenti od in attività specialmente in Italia, a Napoli e sopratutto a Roma; se ne sono però riscontrate in altre località, quali le montagne Gravenaires (Auvergne) i dipartimenti Francesi dell'Haute-Loire (97) dell'Haute-Vienne e dell'Herault (82), come pure alla Guadalupa presso la Basse-Terre, al lago di Lauch. Ad esse sono intimamente legate per rassomiglianza due altre varietà: il *Trass* o *Traas*, che è un tufo trachitico formato di parti terrose che aderiscono fortemente tra loro, di colore variante dal blu al giallo, ohe si trova sulle rive del Reno specialmente a Brohl, a Plaidt presso Andernach, etc. ed il *Santorino* (dal nome dell'isola, una del gruppo delle Cicladi) che ha la stessa origine vulcanica e lo stesso aspetto esteriore del Trass, ma che si differenzia perchè in contatto con gli acidi si disgrega molto meno e può essere, secondo il Feichtinger, considerato come un miscuglio di cemento e sabbia (208).

Più tardi si constatò, come si disse sopra, che non erano queste le sole materie che si riscontravano in natura, le quali possedessero le proprierà pozzolaniche; ma che altre roccie di origine non vulcanica ne partecipavano; onde la famiglia delle pozzolane *naturali* venne ad ingrandirsi. Abbiamo detto la famiglia delle pozzolane naturali perchè contemporaneamente o quasi si scoprivano o per essere più esatti veniva introdotto largamente nella pratica l'uso delle cosidette *pozzolane artificiali* che si possono ottenere

[1] Qui la parola roccia è usata in senso minoralogico.

calcinando certe speciali argille, certi schisti, basalti, grés, terre ocracee ecc. ecc. nonchè quelle di ceneri di litantrace, torba, legno; di scorie di forgia, di scorie d'alto forno ecc. ecc.

Pozzolane vulcaniche.

Queste pozzolane, come sopra dicemmo prendendo a prestito la definizione del Knapp, con la quale del resto concordano quelle degli altri autori (130-169); non sono altro che lave o dejezioni " vulcaniche più o meno antiche, modificate dall'azione del tempo " e degli agenti atmosferici e composte essenzialmente di silice, " d'allumina, di perossido di ferro e di calce, a cui si uniscono " accidentalmente la magnesia, la potassa, la soda [1] e probabil- " mente altri principî in quantità appena sensibile ".

[1] Richiamiamo l'attenzione sulla pretesa accidentalità della presenza degli alcali nelle pozzolane; poichè alcuni hanno voluto dalla loro maggiore o minor quantità dedurre la bontà o meno della pozzolana, la loro assenza stando ad indicare un'azione troppo energica e prolungata degli agenti atmosferici, che deve quindi averle private di quantità rilevanti di elementi attivi. Qnest'osservazione non manca certo di fondamento, ma non bisogna darle una soverchia estensione; poichè ci potrebbe portare a deduzioni errate.

Così per stare alle pozzolane romane in quella bruna detta del *Pino* presso porta Furba (Roma) la cui cava è attualmente in disuso, è facile riscontrare delle leuciti in cristalli anche inalterati ed in cristalli interi e vetrosi come quelli che si raccolgono al fosso del Tavolato; viceversa anche dopo un'esame minuzioso nella pozzolana rossa e violacea della cava dei Sette Camini non ci è stato possibile di riscontrare la leucite intatta; ma invece l'abbiamo sempre trovata caolinizzata ed essa fa principalmente parte dei frammenti di lave alterate che sono inclusi della massa della pozzolana. Ora se dalla maggior quantità di potassa che certo si riscontrerebbe nella pozzolana del Pino in paragone di quella della pozzolana dei Sette Camini si volesse dedurne la superiorità della prima sulla seconda si cadrebbe in errore, essendo praticamente provato il contrario.

Del resto noi crediamo che sia molto difficile il distinguere gli elementi costitutivi della pozzolana in essenziali ed in accidentali, trattandosi di un materiale petrograficamente molto complesso, che varia non solo da un centro vulcanico all'altro: ma tra cava e cava dello stesso centro ed anche fra strato e strato della stessa cava. Mancano ancora sfortunatamente ricerche petrografiche sulle nostre pozzolane, epperciò essa resta ancora attualmente una roccia mal definita e di un significato talvolta un po' vage. Nella massa che in generale ha un aspetto fisico assai variabile ed altresì una differente composizione chimica, si possono nondimeno anche di frequente riconoscere macroscopicamente taluni elementi mineralogici per es. nelle *romane* delle leuciti succitate più o meno caolinizzate, della mica in ispecie biotite, della magnetite sopratutto nelle nere, più raramente delle pirrotine e del ferro titanato e finalmente dell'augite talvolta in cristalli sciolti, più frequenti nelle nere La leucite è si può dire la caratteristica delle pozzolane romane in confronto di quelle di Napoli che sono invece caratterizzate dalla presenza di ortote vitreo (sanidino).

M. Porcio Catone (182) è il primo che siasi occupato delle proporzioni utili di calce e di materiale inerte per fare le malte e abbia indicato quali fossero i migliori calcari e descritto persino i forni a calce. Duecento anni circa prima di Vitruvio, dando le prescrizioni per fabbricare la *casa campestre*, parla frequentemente di cemento, di miscugli di calce, arena, silice (sassi) e di calce arenata. Se sotto il nome di arena fossero anche compresi dei materiali come le pozzolane non possiamo stabilire, ma non è improbabile, dati i luoghi in cui egli viveva e la composizione dei resti delle costruzioni di quell'epoca.

Circa mezzo secolo avanti Cristo noi troviamo, parlando delle diverse terre, indicato in M. Terenzio Varrone " *De re rustica* (183) il così detto Carbunculus " id est, quae sole perferve ita fit ut " radices saturum comburat ".

Cosa sia questo *Carbunculus*, di cui parla anche Columella, (188) ce lo fa meglio sapere più tardi M. Vitruvio Pollione (184).

" Ne' dintorni del monte Vesuvio, egli dice, c' è una specie di " polvere " *tophus* " che, mescolata con la calce ed il cemento (in-" tendesi qui per cemento una pietra grezza), non solo fa conso-" lidare i comuni edificî, ma anche le costruzioni a mare ".

Ed altrove che:

" In Etruria c' è una sostanza " *carbunculus* " (e la stessa cosa " ripete poi lo Scamozzi (190)) che *adusta nimium vehementia va-" poris materia procreatur* ".

Da tutto ciò deducesi che tanto il *tophus* quanto il *carbunculus* fossero materiali vulcanici, almeno nel senso qui menzionato (*poichè il tophus secondo altri autori poteva anche risultare di materiali non vulcanici e non era che una pietra leggera da costruzione*) e con tal modo di vedere concorda la descrizione delle loro proprietà " terre aride (la vaporis jejunitas di Vitruvio) etc.". Vitruvio inoltre, parlando dell'*arena fossitia*, dice che ve ne sono parecchie specie " nera, bianca, rossa, carbunculus " (la glarea carbunculus di Varrone). Per il lavaggio delle acque nel fondo dei fossi si viene a mettere allo scoperto più facilmente questo materiale, che probabilmente non risulta di altro che di que' frammenti di scoria, nera, leggera, di aspetto lucente (e di carbunculus gli antichi menzionavano molte specie anche con aspetto di pietre preziose) che frequentemente si riscontra nella campagna romana. In Etruria però ne dovevano es-

sere stati scoperti rimarchevoli depositi poichè Vitruvio, pur non escludendo con chiarezza che il carbunculus potesse rinvenirsi altrove, accenna all'Etruria come a sua sede principale.

Vitruvio è anche il primo che parla specificatamente di pozzolane nel suo trattato *De architectura* e delle sue idee in proposito tratteremo in seguito; basti ora l'accennare che egli dice che esse si trovano nelle regioni Bajane e nei campi dei municipî intorno al Vesuvio (Ercolano e Pompei secondo il Galliano).

Egli poi dà anche le dosi dei miscugli di calce e pozzolana che non vennero poi sostanzialmente variate dagli autori che lo seguirono come Plinio e quelli del 15⁰ e 16⁰ secolo, Leon Battista Alberti, Andrea Palladio, Scamozzi in Italia e Filiberto de Lorme in Francia, i quali anche pel resto nulla aggiungono di sostanziale a quello che egli disse sull'argomento.

È da rimarcarsi il fatto che Vitruvio taccia completamente sui depositi di pozzolana della campagna romana; forse la spiegazione si può avere in ciò che credendo egli la genesi della pozzolana intimamente connessa coll'azione del fuoco sotterraneo, donde le fonti calde, che si rinvenivano nelle regioni Bajane; queste non avendo riscontrato nella campagna romana, non abbia creduto di dover richiamare l'attenzione su prodotti non ritenuti da lui della stessa natura di quelli di Napoli.

Anche Strabone (186) dopo aver detto che le regioni di Baia e di Cuma dette dai greci *Dicarcee* [1] cioè *giuste* furono inseguito chiamate Puteoli dai loro frequenti pozzi naturali; accenna al fatto che esse sono piene di fonti naturali calde per azione del fuoco sulfureo ed alle superstiziose opinioni in proposito.

Aggiunge poi: " Quas ad res commodum conducit arenarum in-
" genium, quae calcis quam simillimae compactae validissimum con-
" glutinantur in modum. Unde commixta sabulo glarea, aggeres
" proiectantur in pelagus, ripasque sinuosas in recessus redigunt
" sic ingentes onerariae naves iactis ibi conquiescunt anchoris ".

Delle pozzolane si trovano poi accenni in Seneca (185), in Plinio (187): *mersumque protinus fieri lapidem unum inexpugnabilem undis et fortiorem quotidie utique si Cumano mesceatur caemento* ed infine

[1] Sidonio Apollinare chiama la pozzolana arena di carcea. Namque dicarcheae translatus pulvis arenae.

in Rutilio Palladio (189), nella cui opera sono descritti i caratteri fisici, di cui anche al giorno d'oggi i tecnici si servono nei cantieri per giudicare le pozzolane e cioè: *ex iis, quae compressa manu edit stridores, erit utilis fabricanti ed è buona se non lascia macchia sul panno di lino (linteo).*

Come innanzi abbiamo accennato nulla si aggiunse d'importante a quanto avevano detto gli antichi sulle pozzolane fino al principio di questo secolo; fu appunto nella prima metà di esso che, per iniziativa ed opera dell'ing. francese Vicat, lo studio di questi materiali fu soggetto di svariati lavori sperimentali e di dotte disquisizioni. Col Vicat dobbiamo citare gli altri che gli fanno degna corona e principalmente Lepère, Gay-Lussac, Treussart, Berthier, Girard, Racourt de Charleville, Minard, Noël, Chatoney e Rivot, delle idee dei quali ci occuperemo in seguito. Nè lo studio delle pozzolane si limita a quello degli autori citati, poichè altri li seguirono nella via da loro tracciata; ed anche recentemente *l'Associazione Internazionale per il saggio dei materiali da costruzione* ha proposto il seguente problema: *Manière d'essayer les pouzzolanes au point de vue de leur valeur technique pour la fabrication des materiaux de liaison* (174[b]). Pur troppo tante ricerche non sortirono finora il meritato effetto, per cui siamo ben lungi dall'avere di questo materiale da costruzione la conoscenza che si ha di altri.

Il Cavalieri (198) assegna alle pozzolane la composizione media di 35 di SiO^2, 40 di Al^2O^3, 5 di calce e 20 di ossido di ferro $^0/_0$, però essa è variabilissima anche nella stessa località come si potrà constatare alla scorta delle analisi che riporteremo.

I depositi più importanti di pozzolane si trovano in Italia e fra essi primeggiano quelli di Roma e di Napoli, sui quali si trovano ampie notizie rispettivamente nelle memorie di L. Demarchi e di O. Foderà (130-169), donde desumiamo quanto riportiamo a proposito di essi depositi.

" Per quanto si riguarda alla pozzolana di Roma s'incontra fre-
" quentemente nella zona vulcanica della provincia e specialmente
" nei dintorni della capitale, nei monti Albani, nel Viterbese etc.

" Le cave dei dintorni di Roma si possono dividere in due di-
" stinti gruppi a seconda dei diversi caratteri che presentano e
" delle condizioni di giacitura.

" Il gruppo principale è formato da cave, la cui posizione co-
" incide con i terreni, che nella carta geologica della campagna
" romana pubblicata nel 1888 dal R. Ufficio geologico, furono di-
" stinti col segno tb e definiti *Tufi basaltici e leucitici incoerenti*
" *della campagna romana: Pozzolane;* l'altro gruppo si riferisce a
" cave situate in terreni che in quella carta sono distinti col se-
" gno tp e definiti come *Tufi in gran parte litoidi con grosse po-*
" *mici nere, provenienti dai vulcani Sabatini.*

" Le cave del primo gruppo appartengono alla formazione dei
" vulcani Laziali e forniscono pozzolane di color rosso violaceo,
" dette comunemente *rosse*, pozzolane *nere* e *pozzolanelle* per lo
" più grigie.

" Queste tre varietà, abbastanza facili a distinguersi a vista l'una
" dall'altra, non solo per il colore, ma anche per gli altri caratteri
" fisici, formano banchi o depositi fra loro distinti e sebbene sia
" raro il caso che in una stessa località possano osservarsi tutte
" e tre le varietà, si può tuttavia dedurre dall'ordine di sovrap-
" posizione, nel quale le varietà stesse appaiono in vari luoghi due
" a due, che in generale le pozzolane rosse occupano l'orizzonte
" più basso, le nere il medio e le pozzolanelle il più alto.

" Citeremo ad esempio le cave Apolloni, Marescotti e de Santis
" a Tor Pignattara, sulla via Casilina, la cava di Acqua Bulicante,
" sulla via Militare fra la Casilina e la Prenestina; quella della
" vigna del Pino sulla via Militare, fra la Tusculana e l'Appia
" Nuova, in prossimità di Porta Furba; la cava Giacchelli al Qua-
" draro, sulla via Tusculana, in faccia al Monte del Grano; la cava
" Vaselli ai Cessati Spiriti sulla via Appia Nuova; le cave Moroni
" a Tor Fiscale sulla stessa via, etc.

" L'ordine di sovrapposizione al quale abbiamo accennato è quello
" che si osserva nelle grandi masse, e non esclude che nella suc-
" cessione dei banchi pozzolaniferi il materiale di un dato colore
" possa incontrarsi in masse minori, anche fuori dell'orizzonte nel
" quale è dominante, come infatti s'incontra qualche volta.

" Ai depositi di pozzolana sono quasi sempre sottoposti, inter-
" calati o sovrapposti altri materiali con disposizioni e spessori
" variabili secondo i luoghi e specialmente tufo vulcanico argilloso
" detto comunemente *terra* o *porcino*, tufo granulare o brecciforme,
" semilitoide e tufo litoide. Quest'ultimo, quando ha una connes-

" sione evidente con le pozzolane, ciò che non è frequente, forma " per lo più un orizzonte inferiore a quello delle pozzolanelle ed " in alcuui luoghi riposa direttamente sulle pozzolane rosse.

" I tufi argillosi e i tufi semilitoidi si trovano un po' dapper- " tutto, e questi ultimi ricoprono ordinariamente le pozzolane " senza che vi sia fra i due materiali un passaggio spiccato; in ogni " caso grazie alla maggior consistenza che questi tufi del tetto " hanno in confronto colle pozzolane, essi servono per formare il " cielo delle gallerie nelle cave sotterranee, d'onde il nome di *cap-* " *pellaccio* o *cocciolone* che danno a quei tufi i cavatori.

" Quanto alle roccie del riposo per le pozzolane nere e per le " pozzolanelle sono rappresentate da tufi più o meno consistenti; " ma per le rosse non è frequente che sieno visibili, poichè stante " il livello basso a cui si trovano il più delle volte non si può " arrivare al loro piede o come dicono i cavatori alla loro *ra-* " *dice* (1), la prosecuzione dei lavori essendo impedita in profon- " dità dalla presenza delle acque sotterranee. Però nelle poche cave " in cui le base della pozzolana rossa è stata raggiunta coi lavori " si osserva che essa appoggia sopra i tufi argillosi detti porcini " (trincea del binario nella cava delle Tre Fontane) o sopra altri " depositi argillosi (cava presso Tor di Valle).

" A queste osservazioni riguardanti le pozzolane del primo grup- " po, che abbiamo detto essere di origine laziale, può aggiun- " gersi che quelle pozzolane hanno comune il carattere di offrire " poca coerenza, onde si escavano dappertutto col solo uso del " piccone.

" Le cave del secondo gruppo, dipendenti, come si è premesso, da " depositi del sistema vulcanico Sabatino, affatto diversi ed indipen- " denti da quelli del primo gruppo, forniscono unicamente pozzolane " nere; queste pozzolane però non si presentano come quelle del pri- " mo allo stato incoerente, bensì allo stato coerente, consistendo nel " fatto in tufi pomicei tanto compatti da richiedere l'uso delle " mine per essere abbattuti e poi quello dei pestelli e di apparecchi " macinatori per essere ridotti in polvere.

" Le cave del primo gruppo si trovano per la maggior parte al- " l'est ed al sud di Roma, sulla sinistra del Tevere, al sud di Villa

(1) La chiamano anche *pedicozzo*.

" Spada, o Fidenae. Le poche cave di questo gruppo aperte sulla
" destra del Tevere differiscono dalle precedenti per la minor po-
" tenza ed estensione dei banchi pozzolaniferi ed alcuni di esse si
" trovano inoltre a quote altimetriche più elevate di quelle osser-
" vate sulla sinistra del fiume, cosicchè a rigore il primo gruppo
" può scindersi in due sottogruppi, uno dei quali comprendente le
" cave poste per la massima parte a sinistra del Tevere in rela-
" zione più o meno frequente ed evidente con giacimenti di tufo
" litoide, cave che sono le più ricche e le più numerose, e l'altro
" le cave assai meno numerose ed anche di molto minore impor-
" portanza attivate sulla destra del Tevere.

" Se poi si cerca in qual modo le pozzolane sieno distribuite ri-
" spetto ai centri di origine si trova che le cave aperte nei de-
" positi della prima suddivisione del primo gruppo ed offrenti fra
" loro maggiore analogia sono a distanza fra i 17 e i 24 chilo-
" metri dal centro dei monti Laziali; mentre le cave della seconda
" suddivisione dello stesso gruppo si trovano rispetto a quei monti
" iu una zona di raggio variabile fra 26 e 32 chilometri.

" La prima suddivisione abbraccia le cave più note dei dintorni
" di Roma come sono quelle che in numero più o meno grande si
" trovano nelle località denominate Portonaccio, Casalbruciato,
" Grotta di Gregna, Pietralata, Tor Cervara, Sette Camini, Acqna
" Bulicante, Tor de' Schiavi, Tor Pignattara, Centocelle, Salone,
" Porta Furba, Quadraro, Cessati Spiriti, Tor Fiscale, Corvo, Caf-
" farella, Sepolcro di Cecilia Metella, Tor Marancia, Grotta Per-
" fetta, Tre Fontane, Valchetta Rocchi, Casa Ferratella e Spina-
" ceto; le quali cave si trovano, come è già stato osservato sulla
" sinistra del Tevere. Quella medesima suddivisione comprende an-
" che le cave di Carrocetello e di Cavallo Morto fra la Cecchina
" ed Anzio che, situate ancor esse alla sinistra del Tevere ed alle
" falde meridionali del gran cono Laziale, sono in conseguenza
" molto più distanti da Roma delle precedenti.

" In tutte le suddette cave, oltre ad uua sufficiente concordanza
" nell'ordine di successione dei singoli materiali fra loro alternan-
" tisi e nei rispettivi caratteri, concordanza che può riguardarsi
" come una prova della contemporaneità dei depositi, si notano
" anche quasi sempre rimarchevoli analogie nella potenza dei banchi
" di pozzolana e nella rispettiva altitudine rispetto al livello del

" mare. Infatti quella potenza può ritenersi compresa fra 3 e 12
" metri per le pozzolane rosse, fra 2 e 7 metri per le nere e fra
" 1 e 6 metri per le pozzolanelle.

" L'altitudine sul mare supera difficilmente i 40 metri ed è per
" lo più compresa fra questa e quella di 22 metri, almeno per
" quanto è pessibile vedere nei lavori delle cave, che al disotto
" di 22 metri sono ordinariamente arrestati dalle acque sotter-
" ranee.

" Queste condizioni vengono modificandosi se si prendono a con-
" siderare le pozzolane della seconda suddivisione del primo gruppo,
" più lontane delle precedenti dal centro dei monti Laziali, come
" sono quelle della Magliana, di Bravetta, di S. Onofrio di Cam-
" pagna, e lo stesso accadrebbe se si considerassero le pozzolane
" più vicine a quel cratere come sono quelle di Frascati, Monte
" Compatri, Albano, Velletri ecc., appartenenti al cono Laziale pro-
" priamente detto.

" Le prime infatti, oltre al trovarsi tutte sulla destra del Te-
" vere, all'ovest e al nord di Roma, si presentano in condizioni
" diverse dalle precedenti sia per la potenza, che supera difficil-
" mente i due metri, sia per l'importanza dei giacimenti, la quale
" supera in alcuni casi la massima constatata nei giacimenti della
" riva sinistra.

" Quanto alle pozzolane del cono Laziale ci asterremo per ora
" dal parlarne, non potendo le medesime per varie ragioni entrare
" in questo studio, che deve essere limitato, come premettemmo
" alle cave dei dintorni immediati di Roma.

" Resterebbe a parlare delle cave del secondo gruppo, in rela-
" zione al rispettivo centro di eruzione. A questo riguardo basta
" osservare che tali cave si riducono nelle vicinanze di Roma a
" quella di Grotta Rossa, al nord della città ed alla destra del
" Tevere sulla via Flaminia (1). Il riferimento di questa cava al

(1) La cava di Grotta Rossa, detta anche dei due Ponti, è stata attivata nel 1886. È costituita da un tufo incoerente ad elementi prevalentemente trachitici, caratterizzati dalla presenza di pezzi di pomice ed appartenenti ad una colata che, venendo dal cratere di Bracciano, attraversa la valle del Tevere per spingersi fino a Castel Giubileo. Nel punto, in cui è aperta la cava di Grotta Rossa, queste materie hanno un'altezza di 15 a 24 metri ed è sopra questa altezza che la materia viene abbattuta, con una fronte di circa mezzo chilometro lineare. L'esistenza di antiche grotte nella parte elevata della colata, di cui si è par-

" sistema Sabatino è appoggiato al fatto che i tufi pomicei, costi-
" tuenti il giacimento pozzolanifero, si seguono benissimo dal Te-
" vere fino oltre Vejo nella direzione del lago di Bracciano ".

Data la speciale competenza del Demarchi e l'importanza delle cave dei dintorni di Roma, sia per la qualità, che per la quantità del prodotto, che esse danno, abbiamo voluto riportare integralmente le sue parole. Il Demarchi, essendosi prefisso nella sua memoria di riferire solamente sulle pozzolane dei dintorni di Roma, accenna appena alle altre cave dei vulcani Laziali, fra cui alcune sono in attività come quelle di Frascati a breve distanza dall'abitato, di Genzano (pozzolana rosso-vinata o ceneri vulcaniche che si rinvengono miste a lapilli e a scorie minute presso il lago di Nemi e provengono dal vulcano spento del monte Artemisio), di Porto d'Anzio (a circa 9 chilometri dall'abitato sulla sinistra della strada che conduce a Roma e di Tivoli a circa 3 chilometri a sud della città ([1]). Nè il Demarchi si occupa maggiormente delle pozzolane del vulcano Sabatino, di cui si hanno pure cave a Bracciano, come non parla di quelle del vulcano di Vico e dei Vulsini, che si riscontrano a Capranica di Sutri alle pendici del monte Vico [roccie quaternarie (post-pliocenico)], a Soriano nel Cimino (pozzolana bruno-rossa), ad Orte (grigia leucitica), a Foglia presso Magliano Sabino (bruna), ad Attigliano (Terni-grigia leucitica), a Terni (bruna), a Monteromano (Civitavecchia-bruno-nerastra), a Corneto Tarquinia (bruno-giallognola), a Viterbo (bigio-scura e bruna) e nel suo circondario, a Toscanella (rosso-bruna e bigio-scura) ed a Vetralla (bruno-carica). Vogliamo ancora citare, nella provincia di Roma, le cave del vulcano della valle del Sacco, che si rinvengono a Frosinone (rosso-mattone e bruno-rossiccia) a ponente della città verso il fiume Sacco nel monticello della Selva dei Muli e nel circondario di Frosinone a Sgurgola (rosso-bruna), a Giuliano di Roma ed a Veroli (bigio-oscura).

lato, prova che anche in passato il materiale trachitico di Grotta Rossa fu utilizzato per le costruzioni. Si cita anzi un contratto del 31 agosto 1545 fra il capitolo Vaticano e l'architetto San Gallo, dal quale risulterebbe che le pozzolane nero impiegate nella costruzione della Basilica di S. Pietro in Vaticano provenivano da Grotta Rossa (160[a]).

([1]) Interessanti nel circondario di Tivoli sono i vasti depositi di pozzolana, generalmente nera a riflessi bluastri e rossastri di Vicovaro; queste pozzolane sono più ricche di basi solubili negli ocidi della pozzolana di S. Paolo come risulta da nostre esperienze.

Luiggi e Cardi (166[a]) citano poi una pozzolana proveniente dai colli circondanti Bolsena, rassomigliante molto a quella di Bacoli (Napoli); ma che esperimentata facendone della malta e messa a stagionare nell'acqua di mare non raggiunse in un anno conveniente indurimento. Essi esperimentarono pure quella d'Anzio e dicono che pel colore ha molta rassomiglianza con quella di S. Paolo: ma che per bontà non è egualmente raccomandabile. Altrettanto forse avrebbero essi detto se avessero sperimentate molte delle altre succitate; giova però notare che si tratta di un materiale tutt'altro che disprezzabile sopratutto per costruzioni in acqua dolce siano esse rosse, grigie o nere.

Meritano un cenno alcuni materiali che probabilmente si devono attribuire alle eruzioni dei vulcani romani e che si incontrano nell'Abruzzo Teramese, dei quali si occupò l'Ing. Moderni in un suo studio geologico di quella regione (174[a]). In quei luoghi, egli riferisce, il nome di pozzolana viene dato indistintamente a tutti quei depositi di materiali incoerenti o quasi che si possono unire alle calci per formare malte; per cui spesso si comprendono sotto questo nome anche roccie che colla pozzolana non hanno alcuna lontana rassomiglianza. Però fra di esse ve ne sono alcune risultanti da materiali vulcanici associati con sostanze di provenienza diversa ed altre poi costituite esclusivamente di materiali vulcanici. Ve ne è di colore giallo paglia, giallo-mattone, giallo-bruno, rosso-bruno, grigio-chiaro e grigio-bruno con o senza leuciti ed infine grigio-nerastro, ve ne sono di cementate costituenti una roccia semilitoide e ve ne sono d'incoerenti, quasi tutte però ad elementi finissimi.

Si trovano in generale in piccoli depositi di forma lenticolare ed i giacimenti principali sono quelli che si incontrano a S. Leonardo (superiore rossastra, inferiore bruna), nei dintorni di Pianella, Loreto-Aprutino, Colle-Corvino, Notaresco (grigio-ferro); sulla strada rotabile da Proporzano a Notaresco (grigio-ferro semilitoide); nei dintorni di Nereto e Corropoli (pozzolana talvolta cementata e talvolta sciolta color grigio-ferro ad elementi impalpabili); a S. E. di Bellante sulla strada rotabile che da questo paese conduce alla stazione ferroviaria, poco lontano dalla masseria Rozzi ecc. ecc.

Queste ultime sono in paese le più accreditate e sono situate ad

una ventina di metri di profondità ([1]) e vi si accede per un pozzo verticale.

L' Ing. Moderni da poi di quelle di Loreto Aprutino un' analisi del prof. Marchetti dell' Istituto Tecnico di Teramo, la quale riportiamo insieme alle altre delle romane e chiude il suo studio con osservazioni opportunissime che riguardano la genesi di questi materiali, che crediamo interessante di riportare testualmente.

" Basandosi esclusivamente sui caratteri esterni e sulla giacitura " di queste pozzolane mi pare si debba ritenere che le medesime " siano una roccia di seconda formazione, costituita da ceneri finis- " sime provenienti da vulcani Tirreni, cadute dapprima sull'Appen- " nino e poi lavate o trascinate in basso dalle acque piovane as- " sieme ai detriti delle roccie sedimentarie. Inoltre non è impossibile " che una parte di queste ceneri, specialmente le più basse, cadute " entro stagni di acqua dolce o salmastra siano veramente in posto; " sarei indotto a credere ciò dalla divisione in zone dal basso in " alto; secondo il volume degli elementi, osservata in alcune poz- " zolane.

" La disposizione di questi materiali ad immediato contatto colle " roccie plioceniche, corrisponderebbe con quella dei più antichi " tufi della campagna romana, i quali pure riposano direttamente " sul *pollocene*; tale osservazione farebbe pensare che è di prefe- " renza alle eruzioni dei vulcani romani che si debbono attribuire " le pozzolane Abruzzesi. Però se tale fatto è vero dovrebbe ve- " rificarsi un' altra circostanza quella cioè che in tutte le vallate " principali dell'Appennino Abruzzese, si dovrebbero trovare depo- " siti di queste pozzolane e sempre più grandi e caratteristici, man " mano che diminuisce la distanza dei supposti centri che le avreb- " bero originate. Dai dati che si hanno presentemente risulta in- " fatti che nella Conca d' Acquila ed al pian del Cavaliere presso " Carsoli si trovano effettivamente queste pozzolane ed è perciò " assai probabile che esistano anche in tutte le altre valli dove non " furono ancora vedute. . . . . "

Alcuni di questi materiali della conca Acquilana, le cave dei quali si trovano lungo il percorso della ferrovia Roma-Sulmona

([1]) Forse devono le loro buone qualità appunto alla loro ubicazione che le ha preservato dall'inquinamento con altre sostanze eterogenee.

(tronco Cocullo-Bugnara) furono purtroppo impiegati in alcune opere e costruzioni di quel tronco, si tratta di materiali assai scadenti, che non hanno delle pozzolane nessuna delle buone qualità, fra di essi si potrebbe preferire quelli di Goriano-Sicoli, in cui le ceneri vulcaniche sono frammiste con minor quantità di terra argillosa; anche in essi però è marcata la presenza di prodotti dell'humus che ne attestano l'inquinamento e che non si riscontrano nelle vere pozzolane. Di questi prodotti con designazione delle rispettive cave diamo più avanti alcune analisi fatte *nel Laboratorio di prove sui materiali da costruzione annesso alla direzione dei lavori-Ferrovie R. A. sedente in Ancona* che ci furono favorite dall'Ing. Segré direttore di quel Laboratorio.

Crediamo ancora di accennare alla cava segnalata nel 1890 dall'Ing. De Ferrari del Corpo Reale delle Miniere esistente a Manciano, provincia di Grosseto, donde si estraevano 500 tonnellate all'anno di prodotto (162ᵃ).

Circa il modo di scavare le pozzolane, la loro vendita ed impiego ecc. ecc. rimandiamo completamente alle memorie riportate nella letteratura [1] alla fine del nostro lavoro, uscendo ciò dal compito che ci siamo prefisso; vogliamo però per dare un'idea della potenzialità delle cave, di cui abbiamo parlato, riportare dalla rivista del servizio minerario del Regno d'Italia del 1888 il quadro riguardante la quantità di pozzolana entrata in Roma dal 1881 al 1888.

Anni	Metricubi
1881	275,000
1882	319,000
1883	348,000
1884 . , . . .	498,000
1885	796,000
1886	1,035,000
1887	1,367,000
1888	955,000

E notisi che queste cave furono attivate da epoca remota e non solo pei lavori locali, poichè un tempo; prima cioè che Vicat insegnasse il metodo di preparare artificialmente in grande le calci

[1] Michaëlis (186-1777ᵃ-181ᵃ) propose di aggiungere pozzolana al cemento e ne ottenne dei risultati molto buoni, che sono confermati da R. Feret in un suo recentissimo lavoro (181ᵃ).

idrauliche, i cementi ecc., le pozzolane artificiali; la pozzolana romana veniva trasportata su vasta scala all'estero, in specie in Francia per i lavori nel Mediterraneo. Il valore tecnico delle pozzolane romane è stato sempre ritenuto altissimo; quella rossa di S. Paolo sopratutto è reputata la migliore e serve come termine di paragone nei saggi tecnici sulle pozzolane. Anche le pozzolane nere dànno spesso eccellenti risultati; oggi anzi incomincia a farsi strada l'idea, d'altra parte giusta, che esse non sieno inferiori alle rosse. Alla pozzolana romana viene comunemente assegnata la densità 1,232; inferiore a detta del Cavalieri (196) a quella di Napoli che è più pesante [1]. Riportiamo qui appresso alcune analisi delle varietà principali di pozzolane romane, tanto per dare un'idea della loro composizione, cominciando da quella di S. Paolo.

Pozzolana di S. Paolo.

	Analisi di Dufrenoy [2]	Analisi di Ravier [3]
Quarzo diviso	3,00	3,10
Silice	47,66	37,80

[1] Quest'asserzione del Cavalieri è ripetuta da diversi. Evidentemente il n. 1,232 indica la densità *apparente* o di volume cioè il peso di un'unità di volume; peso il quale è sempre minore del reale.

Orbene da determinazioni fatte sulla pozzolana Napoletana della cava di Bacoli noi siamo portati ad affermare l'inesattezza dell'asserzione del Cavalieri; sia che egli abbia voluto parlare di densità apparente, che di densità reale. Noi per la Bacoli infatti abbiamo trovato

per la densità apparente in media 0,975
e " " " reale " " 1,941

amendue inferiori ai trovati per la pozzolana di S. Paolo di Roma che sono rispettivamente 1,164 — 2,352. Ad analoghi risultati d'altronde sono arrivati Luiggi e Cardi (166*) almeno per quanto si riguarda alla densità apparente che trovarono per la Bacoli eguale a 0,95—1,04 e per la S. Paolo 1,13—1,15.

[2] Quest'analisi, da qualcuno attribuita a Vicat, trovasi nella memoria di L. Montaut sul Santorine (118). È riportata con lievi varianti nel trattato di chimica tecnologica di Knapp, nell'enciclopedia chimica di Fremy, etc.

	Fremy (207)
Sabbia mescolata con la pozzolana	5,00
Silice	47,66
Allumina	14,35
Perossido di ferro	10,33
Calce	7,66
Magnesia	3,86
Acqua	7,03
Prodotti volatili, non dosati e alcali	4,13
	100,000

[3] A lato all'analisi di Dufrenoy abbiamo voluto trascrivere quella di Ravier, riportata

	Analisi di Dufrenoy	Analisi di Ravier
Allumina	14,33	19,40
Potassa	1,40	0,00
Soda	3,73	3,40
Calce	7,66	9,80
Perossido di ferro	10,33	10,30
Magnesia	3,86	1,28
Acqua e principi alcalini	8,03	12,74
	100,00	99,89

Pozzolana di S. Paolo.

(Analisi del prof. Cavazzi) (126).

	Principî solubili in acido cloridrico	Residuo indisciolto	Totale
Silice	0,525	44,975	45,500
Allumina. . . .	14,925	0,200	15,125
Calce	8,498	0,838	9,336
Magnesia. . . .	3,172	0,423	3,595
Ossido ferrico . . .	11,200	0,850	12,050
Potassa	2,154	—	2,154
Soda	3,782	—	3,782
Acqua e traccie di altre sostanze . . .	8,458	—	8,458
	52,714	47,286	100,000

dall'Ing. Signorile nella sua memoria sulle pozzolane vulcaniche (160). La pozzolana analizzata da Ravier fu quella impiegata per i lavori del porto d'Algeri e che egli nel 1858 (94) giudicò cattiva. Il Signorile tenta spiegare l'insufficienza di questa pozzolana, colla mancanza in essa della dose necessaria di silice attiva, a causa dell'avanzata decomposizione sofferta, confermata dalla diminuzione del percentuale di alcali. Questa perdita dell'attività idraulica delle pozzolane, se esposte agli agenti atmosferici, (perdita dannosa forse non per la diminuzione di alcalinità, ma per il trasporto meccanico della silice attiva, è provata dagli esperimenti di Luiggi e Cardi (166ª) che riporteremo più innanzi; ma nessuno a quei tempi pensò a questa causa e un grande allarme si destò fra i costruttori e si accese una viva polemica tra Ravier, Vicat, Noël, Chatoney, Rivot e Minard (89-92-98-99-101-102-103-104-105-106-107-108-109-110-113-114-116-117). Del resto nessuno può assicurarci che quelle pozzolane non fossero state sofisticate; anzi disgraziatamente la storia registra di queste sofisticazioni; causa non ultima per cui la Francia per iniziativa di Vicat tentò liberarsi dal monopolio italiano, non trovandosi garantita sufficientemente da leggi severe dal governo Pontificio.

Pozzolane romane (rosse)

Analisi del Laboratorio di Chimica Docimastica della R. Scuola di Applicazione per gl'Ing. di Torino, fatte nel 1888, quando trattavasi di scegliere il materiale da impiegarsi nella costruzione dei bacini di carenaggio di Genova.

Elementi costitutivi delle pozzolane	Pozzolana rossa delle Tre Fontane — Tenuta dei Trappisti — Cava Mezzetti.	Pozzolana rossa della Valchetta, presso la via Ostiense — Tenuta Rocchi—Cave Fumaroli e Maroccini, Cinotti e Fraternali.	Pozzolana rossa del Carrocetello — Tenuta del Carroceto del Duca Caffarelli— Cava Baccelli.
Silice dei silicati facilmente decomponibili.	40,25	40,25	35,20
Allumina	14,70	13,45	15,95
Ossido ferrico . . .	12,85	15,90	12,55
Calce	7,97	8,62	6,91
Magnesia	2,50	1,45	2,32
Materie insolubili nell'acido cloridrico . .	7,90	6,10	13,65
Alcali, acque di sostituzione e igroscopica.	13,83	14,23	13,42
	100,00	100,00	100,00

Pozzolana di S. Paolo

Analisi di L. Luiggi e V. Cardi (166*) (1).

Silice.	30,00
Allumina . . .	24,00

(1) Richiamiamo l'attenzione sulla grande diversità dei percentuali di quest'analisi colle

Calce.	13,00
Ferro ossidato .	23,50
Acqua	8,50
Magnesia . . .	1,00
	100,00

Pozzolane impiegate nel monumento a V. Emanuele in Roma
(Analisi del Prof. G. Del Torre del R. Istituto Tecnico di Roma).

1.° Analisi meccanica — 1.ª Separazione dei ciottoli dalla pozzolana fina:

sopracitate, di cui stentiamo a darci una spiegazione, anche tenendo conto della diversità relativa di località, strato della cava; materiale polverolento frammisto a cretone ecc. ecc. Meriterebbero poi se non uscissero dal compito del nostro lavoro, di essere riferite per la loro importanza, le molteplici esperienze pratiche eseguite dagli A. Rimandando pel resto al lavoro originale vogliamo però trascrivere i risultati di due serie di esperienze, che sono in più diretta relazione con le nostre ricerche, e cioè;

1.° *Come le pozzolane perdano della loro attività idraulica se esposte agli agenti atmosferici.*

Componenti le malte impastate il 10 e 11 Gennaio 1884	Penetrazione dell'ago di Vicat in m. m.			Coefficiente di rottura alla trasione per c. m. q. dopo mesi dodici
	dopo mesi 1	dopo mesi 2	dopo mesi 3	
Malta composta con 1 p. di calce magnesiaca spenta in pasta e 2 p. di pozz. romana, conservata tre anni in luogo asciutto	5	2	—	8,500
Malta come sopra, ma con poz. rimasta tre anni all'azione degli agenti atmosferici	7	5	2	4,500
Malta come sopra, ma con poz. di recente escavazione.	5	—	—	7,200
Malta con 1 p. di calce sudetta e 2 p. di poz. di Bacoli, conservata tre anni in luogo asciutto.	6	3	—	7,100
Malta come sopra, ma con poz. rimasta tre anni all'azione degli agenti atmosferici.	8	4	3	3,100
Malta come sopra, ma con poz. di recente escavazione	4	—	—	8,250

2.° *Come influisca la grossezza dei granelli nell'indurimento delle malte.* Le malte

	Poz. cava Moronelli	Poz. cava Belloni	Poz. cava Federici
Ciottoli maggiori di 1 centimetro	8,6	4,7	3,8
„ „ 5 m. m.	14,6	9,0	12,6
„ „ 2 m. m.	40,7	33,4	33,5
Pozzolana fine	36,1	52,9	51,1
	100,00	100,00	100,00

2.° Analisi meccanica della pozzolana fine con l'apparecchio di Nöbel:

	Poz. cava Moronelli	Poz. cava Belloni	Poz. cava Federici
Sabbia grossa rimasta nel 1° recipiente	19,4	16,8	26,9
Sabbia più fina rimasta nel 2° recipiente	70,0	77,6	65,3
Id. Id. nel 3° recipiente	3,7	0,7	0,7
Id. Id. nel 4° recipiente	5,4	4,1	3,4
Id. Id. nel 5° recipiente	1,5	0,8	3,7
	100,00	100,00	100,00

furono composte con 1 p. in volume di calce grassa in pasta e 2 p. di pozzolana di Roma.

Qualità della pozzolana	Resistenza alla trazione per c.m.q.		
	dopo mesi 8	dopo mesi 6	dopo mesi 18
Pozzolana come trovasi in commercio	Kg. 4,100	Kg. 5,100	Kg. 9,050
Passata al crivello di 400 maglie per c.m.q. . .	„ 5,200	„ 9,000	„ 12,050
„ „ 121 „ e non a 225 .	„ 8,800	„ 4,900	„ 8,000
„ „ 81 „ „ 121 .	„ 8,800	„ 4,200	„ 6,100
„ „ 16 „ „ 81 .	„ 2,200	„ 2,900	„ 3,200
Pozzolana del commercio impastata con la macchina	„ 4,600	„ 8,100	„ 11,900

3.° Analisi della pozzolana fine, seccata a 110°:

	Poz. cava Moronelli		Poz. cava Beloni		Poz. cava Federici	
Materie volatili sopra 110°	7,250	7,250	6,902	6,902	7,306	7,306
Materie insolubili nell'acido nitrico. . .	66,430		67,540		65,890	
Materie solubili (per differenza)	26,320		25,558		26,804	
Totale	100,00		100,00		100,00	
Composizione della parte solubile:						
Anidride carbonica . .	0,161		0,098		0,186	
„ silicica . . .	0,354		0,227		0,380	
„ solforica . .	0,190		0,200		0,210	
„ fosforica . .	0,597		0,382		0,498	
Ossido ferrico . . .	6,302		5,640		6,500	
„ di alluminio. .	14,205		14,891		14,185	
„ di calcio . . .	2,607		1,980		2,580	
„ di magnesio. .	0,800		1,002		1,020	
„ di potassio . .	0,640		0,518		0,597	
„ di sodio . . .	0,257		0,227		0,250	
Materie non determinate e perdite . .	0,144		0,493		0 398	
		26,320		25,558		26,804
Composizione della parte insolubile:						
Anidride silicica. . .	40,204		41,180		40,300	
Ossido ferrico . . .	7,420		6,840		7,220	
„ di alluminio. .	8,650		9,027		8,940	

	Poz. cava Moronelli		Poz. cava Beloni		Poz. cava Federici	
Ossido di calcio . . .	6,385		6,562		5,980	
„ di magnesio . .	1,890		2,080		1,897	
„ di potassio . .	0,720		0,690		0,782	
„ di sodio . . .	0,312		0,297		0,308	
Materie non determinate e perdite . .	0,849		0,864		0,463	
		66,430		67,540		65,890
Totale		100,00		100,00		100,00
Silice attiva	27,035		22,540		20,672	

Pozzolana delle Cave di Tor S. Lorenzo (Roma)

(Analisi di A. Bomboletti del R. Istituto Tecnico di Roma).

Acqua igroscopica (perdita a 100°) . .	11,861	11,861
Materie volatili sopra 110° . . .	6,752	6,752
„ insolubili in acido nitrico. . .	60,398	
„ solubili „ „ (per differenza)	20,989	
	100,00	
Composizione della parte solubile in acido nitrico:		
Anidride carbonica	0,029	
„ silicica	0,183	
„ solforica	0,158	
„ fosforica	0,546	

Ossido ferrico	4,164	
„ di alluminio	11,225	
„ di calcio . . , . . .	1,400	
„ di magnesio	0,433	
Alcali.	2,490	
Materie non dosate e perdite . . .	0,361	
		20,989
Composizione della parte insolubile in acido nitrico:		
Anidride silicica.	38,069	
Ossido ferrico	6,674	
„ di alluminio	7,586	
„ di calcio	5,659	
„ di magnesio	1,047	
Alcali.	1,093	
Materie non dosate e perdite . . .	0,270	
		60,398
		100,000

Analisi della pozzolana della cava di Grotta Rossa e di una pozzolana grigia di Roma

(Dal fascicolo 6°, anno 1875 della rivista della stazione agraria di Roma).

	Pozzolana grigia		Pozzolana di Grotta Rossa	
Acqua igroscopica (a 100°) . .	6,301	6,391	2,643	2,643
Materie volatili sopra 110° . .	5,029	5,029	2,508	2,508
Materie insolubili in acido nitrico	64,279		83,505	
Materie solubili in acido nitrico (per differenza)	24,391		11,344	
	100,00		100,00	

	Pozzolana grigia		Pozzolana di Grotta Rossa	
Composizione della parte solubile in acido nitrico:				
Anidride carbonica	—		0,150	
„ silicica	2,430		—	
„ solforica	—		0,732	
„ fosforica	—		0,054	
Ossido ferrico.	1,593		1,634	
„ di alluminio	14,067		2,908	
„ di calcio	0,430		2,084	
„ di magnesio	0,297		1,191	
„ di potassio	—		1,027	
„ di sodio	—		1,214	
Materie non dosate e perdite .	5,574		0,350	
		24,391		11,344
Composizione della parte insolubile in acido nitrico:				
Anidride silicica	50,148	attiva	10,072	
		inattiva	52,709	
Ossido ferrico.	1,171		6,335	
„ di alluminio	3,543		7,646	
„ di calcio	2,064		3,280	
„ di magnesio	0,339		2,182	
„ di potassio	3,697 (a cloruro)		0.523	
„ di sodio			0,608	
Materie non dosate e perdite .	3,317		0,150	
		64,279		83,505
		100,00		100,00

POZZOLANA ITALIANA (1)

	Analisi di Elsner-Stengel			Analisi di Elsner-Rheinkardt			Analisi di Rivot		
	Parte solubile in acido cloridrico	Parte insolubile in acido cloridrico	Totale	Parte solubile in acido cloridrico	Parte insolubile in acido cloridrico	Totale	Parte solubile in acido cloridrico	Parte insolubile in acido cloridrico	Totale
Acido silicico	10,24	48,89	59,13	10,25	49,56	59,81	19,5	32,7	52,2
Allumina	9,00	12,27	21,27	2,56	13,79	16,35	9,7	8,1	17,8
Ossido di ferro . . .	4,76	—	4,76	4,56	—	4,56	6,3	—	6,3
Calce	1,90	—	1,90	1,50	—	1,50	8,0	1,2	9,2
Magnesia	—	—	—	—	—	—	0,9	—	0,9
Potassa	1,50 (Potassa e Soda)	2,87	10,60 (Potassa e Soda)	1,50	12,65 (Potassa e Soda)	15,62 (Potassa e Soda)	2,6 (Potassa e Soda)	—	2,6 (Potassa e Soda)
Soda		6,23		1,47					
Acqua	—	—	—	—	—	—	10,2	—	10,2
			97,66			97,84			99,2

(1) Questo analisi si trovano nel trattato di Feichtinger (208) e le abbiamo riportate fra le pozzolano romane benchè siano qualificate genericamente como pozzolane italiane.

Pozzolana bruno-rossastra di Roma

Analisi di S. Canevazzi e di N. Giorgi — Scuola delle miniere di Liegi (Estratto dalla rivista universale delle miniere 1877) ([1]).

Silice	45,00
Allumina	14,30
Ossido di ferro. . . .	8,40
„ di calcio . . .	8,90
„ di magnesio . . .	1,80
Materie insolubili e volatili .	21,60
	100,00

Analisi dell'Istituto tecnico di Terni — (Bollettino della Società Geologica italiana — Voi. 5°, fasc. 3°, pag. 400. Verri e Trottarelli. Notizie geologiche ed analisi chimiche di roccie calcari e di pozzolane nel territorio del bacino del Tevere).

Qualità della pozzolana	Umidità	Materie organiche	Silice	Calce	Allumina	Ossido ferrico	Magnesia	Potassa o soda
Pozzolana rossa . . .	3,380	4,400	44,030	2,804	30,311	9,612	1,820	3,461
Pozzolana grigia leucitica di Attigliano . .	2,300	3,330	50,600	2,115	30,500	6,700	0,775	3,688
Pozzolana grigia leucititica di Orte. . . .	1,665	2,087	54,368	8,629	6,045	24,560	0,159	1,629
Pozzolana marrone di Terni	7,500	4,700	46,700	3,306	13,610	20,570	0,234	3,262

Pozzolana di Nereto Aprutino (Abruzzo Teramese)

Analisi del prof. Marchetti (174*) dell'Istituto Tecnico di Teramo.

Calce	8,80
Magnesia . . .	1,21
Silice	44,50
Allumina . . .	15,00
Protossido di ferro .	12,00
Materie volatili . .	18,49
	100,00

[1] Si tratta di pozzolana dei monti Parioli, il piccolo deposito della quale venne asportato nella costruzione del Viale omonimo.

Pozzolane di Sulmona

(Analisi del Laborat. per prove sui materiali da costruzione annesso alla Direzione dei lavori—Ferrovie R. A. sedente in Ancona)

Provenienza dei materiali	Umidità di cava	Sostanze volatili ed organiche	Silice	Allumina	Sesquiossido di ferro	Ossido di calcio	Ossido di sodio e potassio	Anidride carbonica	Anidride solforica	Anidride fosforica	Cloro	Totale
Poz. della trincea Gemma (al Km. 145 + 900) . . .	6,81	11,14	49,23	31,49	7,49	1,29	0.28	—	—	—	0,09	100,99
Poz. grigia della cava Portella in Goriano	1,74	4,58	55,72	33,26	3,99	3,03	0,12	—	—	—	—	100,70
Poz. nerastra della cava Portella in Goriano . . .	8,70	7,59	44,40	29,84	8,79	6,53	0,68	0,95	—	—	—	98,78
Poz. della Stazione di Raiano Superiore (Km. 150 + 650)	3,58	6,14	56,18	27,03	3,90	4,04	—	2,74	—	—	—	100,03
Poz. della cava di S Petronilla e S. Giovanni in territorio di Prezza	5,84	9,06	46,68	30,34	4,87	5,11	—	3,22	—	0,57	—	99,85
Pozzolanella della cava di Aracupa.	7,95	10,53	50,31	31,59	4,77	2,11	—	—	—	0,46	—	99,77
Poz. delle cave di S. Cosimo.	7,86	8,36	50,99	33,09	5 28	1,87	—	—	—	—	—	99,59
Poz. delle cave di Aiella in località "Difese"	12,48	10,17	47,69	31,23	8,31	1,40	—	—	—	0,51	—	99,81
Poz. della cava delle Carceri	10,15	8,12	39,60	29,60	4,09	10,55	—	7,00	—	—	—	98,96

Abbiamo citato le analisi che credevamo più attendibili, lasciandone altre che, come la seguente, non credevamo tali (70).

Analisi quantitativa per via secca,

Proporzione delle sostanze contenute in p. 100 di pozzolana di Roma.

Acqua.	7,53
Acido silicico . . .	30,00
Solfato di calcio . . .	1,58
Allumina	0,66
Magnesia	32,00
Calce	8,78
Ossido di ferro . . .	4,80
Acido titanico, ossido di manganese, perdita . .	14,65
	100,00

sostanze che lo stesso autore raggruppa poi nel modo seguente:

Analisi per via umida,

Proporzioni e modo di esistere delle sostanze contenute nelle pozzolane dei dintorni di Roma, prese sopra p. 100

Sostanze	Loro proporzioni sopra 100 p.	Nome dei componenti	Loro proporzione
Acqua.	7,53	Ossigeno . . .	6,73
		Idrogeno . . .	0,80
Solfato di calce . . .	1,58	Acido solforico.	0,68
		Calce	0,52
		Acqua. . . .	0,38
Carbonato di calce . .	15,67	Acido carbonico	6,89
		Calce	8,78
Carbonato di magnesia idrato	12,00	Acido carbonico	4,29
		Magnesia. . .	5,37
		Acqua. . . .	2,34

Sostanze	Loro proporzioni sopra 100 p.	Nome dei componenti	Loro proporzione
Ossido di ferro. . . .	4,80	Ossigeno . . .	1,46
		Ferro	3,34
Silicato di magnesia . .	46,46	Acido silicico .	19,83
		Magnesia. . .	26,63
Silicato di allumina . .	0,77	Acido silicico .	0,11
		Allumina. . .	0,66
Acido silicico	10,06	Ossigeno . . .	5,23
		Silicio. . . .	4,83
Ossido di manganese . . / Acido titanico . . . . / Perdita	1,13		1,13
Totale	100,00	Totale	100,00

E notisi che quest'analisi è poi riportata integralmente e fatta sua dal prof. G. B. Cannobio di Chimica dell'Università di Genova in un suo lavoro dal titolo: " Parere sulla bontà comparativa delle pozzolane di Roma e della maremma Toscana „ (Campiglia) (Livorno 1843).

Prima delle pozzolane di Roma avremmo dovuto a rigore parlare di quelle di Napoli che furono prima conosciute ed impiegate. " Una delle migliori, giudicata anzi eccellente, è quella della " cava di Bacoli (130), presso Pozzuoli, estesa oltre un km. e della " potenza in media di 40 m., costituita da una specie di cenere " vulcanica di color bigio chiaro, avente alla sua base parecchi " letti di cenere, di pietre pomici e di terre vulcanizzate, la quale " si trova nella costa che sta sopra il lido tra Baja e Bacoli. „

Fra le analisi che se ne fecero, riportiamo le due seguenti che si trovano: la prima in una memoria di L. Luiggi e V. Cardi (166[a]) e l'altra in una nota di O. Rebuffat (174[a]):

	1.ª		2.ª
Silice	56,20		52,77
Allumina	19,30		17,00
Sesquiossido di ferro . .	8,70		4,84
Magnesia	0,25		1,35
Soda	2,90		4,94
Potassa	3,45		7,65
Calce	2,90		3,28
Acqua	3,90	Perdita per calcin.	7,25
Traccie di solfato di calcio, cloro perdite etc. . .	2,40		
	100,00		99,08

Poco lontano da Bacoli si riscontra quella di *Trave del fuoco*, appiè del Montenuovo presso Baja, di cui il Favilli, professore di chimica analitica all'Università di Napoli, diede la seguente descrizione ed analisi, riportata pure dal Foderà:

" Materia polverulenta di color bianco scuro che aderisce alla " lingua e che ha dato alla separazione meccanica circa 46 % di " sabbia, formata di piccoli frammenti di pomice e di altre sostanze " di origine vulcanica e di circa il 54 % di sostanza argillosa.

" La sua densità è di 2,074, ossia più densa della pozzolana di " Roma (1). Cinque grammi di essa hanno tolto la calce a 10 c. c. " d'acqua di calce dopo due giorni di contatto.

" *Composizione centesimale.*

" Acqua.	3,50
" Silice. . . . . . , . .	55,10
" Allumina	18,30
" Ossidi (più ferroso che ferrico). . .	7,60
" Magnesia	0,40
" Soda	2,95
" Potassa	2,80
" Calce.	6,55
" Traccio di manganese, di cloro allo stato " di cloruro, perdite.	2,80
	100,00 "

(1) A proposito di questa asserzione richiamiamo l'attenzione su una nota precedente sullo stesso argomento e facciamo notare che qui evidentemente si tratta di *densità reale*, difatti il numero 2,074 è abbastanza vicino a quello trovato da noi per la Bacoli (1,941) riportato nella nota succitata.

Un'altra specie di pozzolana, è quella del Vesuvio, che s'incontra presso Torre del Greco, al Km. 13,300 da Napoli e distante circa 70 m. dal lido. La cava è denominata di Bassano, e la pozzolana si trova subito al di sotto della terra vegetale, ad una profondità di appena m. 0,40; lo spessore del 1° strato è di circa m. 2,80, quello del 2° è di m. 3,50. Questi due strati sono separati da straterelli alternati di *tasso* (argilla sabbiosa) e di lapillo nero (frammenti di pomice e scoria). Da un' analisi del prof. Rebuffat (174*) risulterebbe della seguente composizione :

Perdite alla calcinazione .	2,21
SiO^2.	47,10
Al^2O^3	21,90
Fe^2O^3	8,01
CaO.	9,91
MgO	1,56
K^2O.	6,01
Na^2O	2,56
	99,35

Quelle di Bassano non è la sola cava dei dintorni di Torre del Greco: ve ne sono invece numerose, principali fra esse la cava Russo, detta : *del Cardinale*, attigua alla città verso Torre Annunziata ed alla base del Vesuvio non lungi dal golfo, che ha un color vinato e dà malta a presa rapida sott' acqua; quella Savarese, color piombo, presso il mare, attigua alla precedente ed a breve distanza da Torre del Greco verso Annunziata; quella pure color piombo nella località detta : *Le Voccole* presso le bocche di eruzione del 1760 a metà costa del Vesuvio. Oltre quelle accennate, vi sono altre cave come quella di Ottojano, quelle di Marano, di Bosco Reale (Castellamare Stabia) etc., che dànno un prodotto eccellente, ma non sono esercite o poco perchè distanti dal mare e dalla ferrovia e servono solo pel consumo locale. In Napoli le buone pozzolane prendono il nome di *Pozzolane di Fuoco* per distinguerle da altre che i minatori dicono: *Pozzolane dolci* e che " risultano di un miscuglio delle prime con altre materie " terrose inerenti; di queste ultime se ne rinvengono a poca pro-

" fondità ovunque si scavi, tanto dentro la città che nei dintorni
" se ne fa moltissimo uso nelle costruzioni locali: rinvengonsi di-
" sposte a strati in cui le materie vulcaniche vanno man mano
" aumentando con la profondità ".

Di alcune varietà di queste *pozzolane di fuoco* si trovano delle analisi che rimontano al 1849 in una memoria di Vicat ([1]), le quali riportiamo:

	Bruna	Grigio-cupa	Grigio-chiara
Sabbia	2,50	1,50	2,50
Silice	44,00	44,50	42,50
Allumina	10,50	16,50	15,50
Calce	10,00	10,00	9,50
Magnesia	traccio	3,00	4,40
Perossidi di ferro, . .	29,50	15,50	12,50
Acqua	2,50	3,00	3,33
Principî volatili e solubili .	1,00	6,00	10,27

Le pozzolane di Napoli sono da alcuni costruttori ritenute inferiori alle romane e di questa inferiorità parla, oltre il Cavalieri, anche Vicat (82) ([2]).

([1]) Nella stessa nota (82) Vicat riporta la seguente analisi, credendola erroneamente della pozzolana di S. Paolo; essa è di Berthier (89) e riguarda invece un campione di pozzolana di Napoli, inviatogli dal generale Treussart.

	Berthier	Vicat
Silice	44,50	45,00
Allumina	15,00	14,80
Calce	8,80	8,80
Magnesia	4,70	4,70
Potassa	1,40	1,40
Soda	4,10	4,10
Ossido ferrico	12,00	12,00
Acqua	9,20	9,20
	99,70	100,00

Vicat anzi riguardo ad essa fa delle considerazioni relative al rapporto fra la silice e l'allumina, donde deduce che è una pozzolana che resiste all'immersione immediata, considerazioni che reggerebbero del resto lo stesso in teoria ed in pratica trattandosi di pozzolana di Napoli, che, quand'anche si voglia ritenere inferiore alla romana, è pur sempre di buonissima qualità.

([2]) In questa nota (82) Vicat, a proposito delle tre pozzolane su citate di Napoli, si e-

Recentemente essa è stata impiegata in vasta scala nei lavori del porto di Genova e a suo riguardo gl'ingegneri Luiggi e Cardi, sopraintendenti a quei lavori, portano il giudizio che: *si combina benissimo con le calci grasse* **ma ha presa più lenta.** " Come suc-
" cedaneo della pozzolana a Napoli viene impiegato il *lapillo* che
" è una produzione vulcanica composta di frammenti di pomici e

sprimono così: " Dans la pouzzolane brune le silicato alumineux est très-convenablement
" constitué pour l'immersion immediate; mais *une enorme proportion de fer vient contro-*
" *bilancer cette disposition.* Dans les pouzzolanes grises le rapport $^{37}/_{100}$ de l'alumine à l'ar-
" gile depasse les limites fixés par l'experiences pour cette immersion ".

Queste conclusioni provocarono più tardi una risposta di G. Tenore (204), il quale anche più recentemente ritornò sullo stesso argomento (212). Egli incomincia col porre in dubbio l'origine e la qualità delle pozzolane, su cui il Vicat fonda lo sue deduzioni, e riporta la segueute analisi della pozzolana di Torre Bassano del prof. Novi e le conclusioni del medesimo riguardo al sno alto valore tecnico, fra cui è caratteristica l'affermazione che " la
" potassa e la soda che essa contiene, la ravvicinano per indole a quella di S. Paolo di
" Roma, venuta in voga più per ialse valutazioni che per insita eccellenza ".

Silice	45,30
Allumina	15,60
Calce	12,90
Magnesia	6,70
Potassa	3.90
Soda	3,10
Ossido di ferro	9,10
Anidride carbonica	1,00
Acqua	1,2
Acido fosforico, cloruro di calcio, manganese, titanio	0,60
Perdita	0,30
	100,00

Il Tenore cerca poi di dimostrare che, contrariamente alle vedute di Vicat, " *la presenza dell'ossido di ferro contribuisce potentemente a rendere stabili e coerenti gli smalti o cementi idraulici* " basandosi anzitutto sull'isomorfismo del quarzo piramidato, corindone ed oligisto; poi sui lavori di Malaguti e Durocher (95). Costoro riferiscono che, avendo fatto con materiali, che avevano sottomano, delle specie di pozzolane (componendo alcune mescolanze di silice e di un po' di calce, con ossido di ferro e d'allumina) ed avendo studiata l'azione dell'acqua di calce su questi miscugli, precedentemente riscaldati al rosso scuro, riconobbero che la quantità di calce precipitata è indipendente dalla presenza dell'allumina, mentre è aumentata da quella dell'ossido di ferro. Inoltre constatarono lo stato di divisione degli elementi iu due sistemi: l'uno rimasto sospeso nel liquido allo stato di fiocchi, che offre una composizione definita, ma un po' complicata, l'altro che resta incrostato nel fondo della boccetta. Il prodotto in forma di fiocchi era il più ricco in allumina, onde nel 2° sistema o deposito concrezionato eravi la maggior quantità di ossido ferrico; quindi la loro deduzione *che la presenza dell'ossido di ferro contribuisce ecc. ecc.*

" scorie, ed è di due specie: *bianco* e *nero*, con grani della gros-
" sezza di 10 a 15 m. m., che mescolato con la calce comune dà
" una malta tenacissima che si impiega per pavimenti, lastrici ecc.
" nonchè la *ferrugine*, che serve per intonaco nell'interno dei ser-
" batoj d'acqua e che è una terra vulcanica di color bruno-scuro,
" proveniente dalla disgregazione delle scorie, che costituiscono
" l'involucro o sacco delle colate di lava ". Prima di tralasciare di parlare delle pozzolane di Napoli importa notare come esse abbiano in generale un tenore in calce maggiore di quello delle pozzolane di Roma, del Trass e del Santorino.

Nei dintorni di Castellana (provincia di Bari) si scavano da gran tempo delle sabbie che trovansi in letti più o meno potenti e numerosi, alternanti col terreno superficiale, specialmente al fondo delle vallate dove il suolo si forma a bacino; ma non mancano esempî di rinvenirle sulle falde delle colline. Fino al 1885 erano tenute in maggior conto, il banco assai potente denominato dei pozzi di Triggiano sulla strada Castellana - Polignano e quello di Appiccia presso Alberobello. La giacitura di queste sabbie, e l'essersi rinvenute in esse ossa mutilate e fossilizzate tenderebbe a farle dichiarare depositi alluvionali, la loro ubicazione le farebbe ritenere sabbie fossili sedimentarie, onde dovrebbe escludersi ogni idea di origine vulcanica, quale è quella delle pozzolane con cui esse hanno comuni caratteri e proprietà. Queste considerazioni a loro riguardo indussero l'Ing. Dell'Erba (211ª) ad occuparsene.

Egli studiò specialmente due nuovi giacimenti scoperti dopo il 1885 che sono quelli di Pozzo Moscatello ad oriente di Castellana, nella proprietà Acquilino e di Orto di S. Sebastiano proprietà De-Bellis; e nota che le sabbie di questi due giacimenti costituiscono rispetto alle altre citate un'unica varietà, differenziandosi da esse per la grana più fine e pel colore più chiaro, nonchè per la maggior potenza idraulica. Le studiò dal punto di vista tecnico, facendo con esse diversi saggi pratici, ed esperimentandole al saggio di Vicat ed a quello di Rivot ecc. ecc. Col concorso del dott. Denozza del Laboratorio di Chimica docimastica della Scuola degli Ingegneri di Napoli, ne fece poi l'analisi coi seguenti risultati:

	Sabbia Pozzo Moscatello	Sabbia orto di S. Sebastiano
Silice	54,957	56,034
Allumina. . . .	22,104	22,155
Ossido ferrico . . .	1,982	1,999
Ossido di calcio . .	1,565	2,241
Ossido di magnesio . .	0,608	2,241
Ossido di potassio . .	7,098	5,842
Ossido di sodio. . .	6,281	4,660
Acqua e sostanze organiche	4,956	5,172
	99,551	100,344

La presenza di sanidina e di vetri fecero concludere il Dell'Erba che sono d'origine ignea; secondo il dott. Johnston Lavis, esse proverebbero dal monte Somma; sarebbe però egualmente possibile che provenissero dal Volture-Rocca Monfina; mentre poi le quantità di sanidina e di silice inclinerebbero a farli ritenere derivanti dai vulcani Napoletani con i cui prodotti sabbiosi le pozzolane castellanesi hanno pressochè comuni i caratteri fisici e microscopici. In essi però si nota una totale assenza di pomici; ma ciò si spiega inquantochè altri materiali che il predetto dott. Lavis raccolse nella località di Fratta presso Salerno, che differiscono da quelli di Castellana per una grana più grossa, che li ha fatti precipitare in un sito più prossimo al centro di eruzione, mancano pure le pomici che il loro maggior volume e peso devono aver trattenute in località meno distanti di quelle segnalate.

È più probabile invece che provengono dai Vulcani di Rocca Monfina, altri depositi segnalati da Ferrero e Musaio (128[a]).

Questi sono situati in quel di Caserta e sono così designati dagli A. sotto il nome:

I. Pozzolana sabbiosa del Matese.
II. Pozzolana micacea di Pastena.
III. Pozzolana alterata formante il suolo al Matese.

La 1ª fu raccolta sui fianchi degli altipiani che fanno cornice al Monte Maltese. È costituita da elementi minuti, angolosi, formanti una sabbia giallastra tempestata da punti bruni. Il deposito

è assai potente, colla lente si riconoscono masse pomicee laviche, ferro titanifero e riacolite; al microscopio, cristalli di peridoto ossidato, pezzettini di lava con cristalli incastonati di peridoto ed anfigene; ciò che prova la loro origine frammentaria.

La 2ª fu rinvenuta nel far la prova di un pozzo in uno dei piani depressi fra i quali sta il paese di Pastena, i quali piani dovevano essere due laghi antichi ora colmati dai depositi. Essa forma uno strato di 50 centimetri, nella quale prevale la mica disseminata in scaglie di color mattone. Alla lente risulta composta di frammenti di pomice bollosa per metà, l'altra metà di materiali cristallizzati fra cui predomina la mica. Al microscopio oltre la mica si notano frammenti di altre specie mineralogiche vulcaniche fra cui pirossene augite, ferro titanifero e peridoto.

Il terzo deposito se può avere un interesse geologico dal lato della storia e trasformazione successiva, subita dai materiali pozzolanici, certo non ne ha alcuno pel tecnico che se ne deve servire per la confezione delle malte idrauliche. Si tratta infatti di un banco di una terra giallastra chiara, oggidì ridotta a stupende praterie, il quale ricopre tutti i calcari da cui sono costituiti i monti che circondano la punta di Mileto (2050^{m}) ed occupa il posto dove era un tempo il lago del Matese.

Essa è costituita da piccoli frammenti pomicei, ossidati ed idrati, fra la massa vi sono piccoli agglomerati nei quali si scorgono cristalli idrati di riacolite biancastra, poi ferro titanifero e peridoto ossidati e cosparsi di idrato di sesquiossido di ferro. Al microscopio si distinguono più nettamente gli accennati agglomeramenti e lo stato di intacco assai profondo negli elementi mineralogici.

Essi hanno la composizione seguente :

	I.	II.	III.
Acqua.	14,03	28,23	33,93
Sostanze fluorurate . .	0,62	—	—
Acido silicico . . .	35,12	10,33	29,36
„ fosforico . . .	1,00	0,53	traccie
„ titanico . . .	0,58	1,34	—
Ossido di potassio. . .	3,21	0,40	0,47
„ di sodio . . .	2,63	0,85	0,99
„ di calcio . . .	2,46	5,25	2,00
„ di magnesio . .	1,34	2,89	10,89
Sesquiossido di ferro . .	8,54	16,40	8,13
„ di alluminio .	27,70	33,11	14,23
„ di manganese .	2,77	0,67	—

Non vogliamo finire senza far un cenno ai depositi di Castel Venere (Benevento) che furono utilizzati pei lavori della ferrovia ed a quelli d'Ischia, che sono formati da una pozzolana grigio-chiara consistente in ceneri vulcaniche sottilissime e pomici dello stesso colore e che si scava nel sito detto la Cercola ad un Km. a ponente del porto d'Ischia verso Casamicciola; e per ultimo a quello di Ventotene (Isola) ed a quelli segnalati a Catania ed a Paternò alla radice dell'Etna.

In questa rapida scorsa dei depositi italiani di pozzolana noi abbiamo cercato di menzionarne il maggior numero; ma non ci illudiamo che il nostro lavoro sia riuscito completo; inquantochè di molti si riesce difficilmente ad aver notizia, essendo illustrati da monografie locali, di cui, si ha conoscenza non fuori della città o della provincia in cui videro la luce; d'altra parte poi come si è verificato nella valli dell'Appennino Abruzzese (211a), giornalmente ne vengono scoperti dei nuovi man mano che i geologi vanno progredendo nello studio dei terreni finora non ancora investigati.

Sono passati difatti pochissimi mesi dacchè ne veniva segnalato uno a S. Venanzio paese posto a circa metà strada fra Orvieto e

Perugia, ove pei limitati bisogni locali si impiega come pozzolana, un tufo terroso di color bigio-giallognolo chiaro, di poca estensione, la cui formazione è dovuta ad un piccolo centro vulcanico completamente isolato dagli altri sistemi vulcanici della provincia romana (181[b]).

Pozzolane vulcaniche della Francia.

In un rapporto di Chaptal (17) all'Istituto di Francia su due memorie di Gratien Lepère sulle pozzolane naturali ed artificiali si legge : " M. Desmaret et Faujas de Saint-Fond on fait connaître " depuis long temps des couches de bonnes pouzzolanes dans les " volcans de l'Auvergne et du Vivarais, j'en ai indiqué moi même " dans les volcans qui sepàrent Lodève de Bedarieux dans le dé- " partement de l'Hérault, et on l'a employée avec avantage pour " les constructions de plusieurs ponts et pour d' autre ouvrages " hydrauliques ".

Vicat in una memoria del 1849 (82) dà notizie più dettagliate su queste pozzolane dell' antico Vivarais (Ardèche), scoperte nel 1775 dal naturalista Faujas de St. Fond sulla sommità del Chenavary. Vi si trovano, egli dìce, lave alterate dagli agenti atmosferici, ma poi (come in Italia) masse considerevoli omogenee di pozzolane rosse, nere e grigie. Esse furono nel 1777 per incarico di Sartines, ministro della marina, esperimentate da Faujas a Tolone in confronto con quella italiana, e Vicat soggiunge che i risultati devono essere stati sfavorevoli poichè non furono pubblicati. Chaptal nel 1786 riprese gli studî, sempre in confronto ad una pozzolana italiana e ad una artificiale; i risultati non furono buoni poichè dopo 5 mesi ed otto giorni d' immersione immediata nel mare si trovarono le malte confezionate colle pozzolane del Vivarais assai deteriorate, mentre quelle confezionate con pozzolana italiana e quelle con pozzolana artificiale non lo erano. Vicat attribuendo tali risultati al cattivo dosamento, volle sperimentare egli stesso, estendendo assai le sue ricerche ed i suoi studî, sia per quello che riguarda la varietà delle pozzolane, sia per le differenti località del Vivarais, donde provenivano. Le pozzolane impiegate avevano la composizione e provenivano dalle località, che si possono desumere dalla seguente tabella :

Provenienza	Colore	Sabbia	Silice	Allumina	Perossido di ferro	Calce	Magnesia	Principî solubili e volatili
Montagna di Chastellas.	rosso-viva	—	60,59	14.15	7,96	2,21	1,34	13,75
	grigio-terrosa	3,95	35,09	17,65	16,82	4,26	3,17	19,06
	varietà della precedente.	6,17	36,55	10,41	23,74	4,27	3.80	15,02
Montagna di Chenavary	rosso-mattone.	7,48	30,73	11,63	24.92	3,73	2,49	19,02
	rosso-bruno	1,50	40,97	15,92	18,70	0,47	0,31	22,01
	rosso cupo	3,70	34,22	12,02	25,90	4,14	4,12	15,90
Montagna di Charay	rosso	3,63	33,60	20,89	18,16	4,58	3,63	15,51
	grigio	5,11	38,34	15,76	20,44	1,70	1,14	17,51
Coirans	rosso	4,76	35,81	25.58	11,08	2,56	1,70	19,01

Anche questa volta i risultati, benchè discreti nelle prove in acqua dolce, risultarono pessimi in acqua di mare; tanto che saggi fatti rispettivamente con

$^1/_2$ calce in pasta ed 1 pozzolana
$^1/_4$ " " " " " " ,

immerse subito, dopo 24 ore erano distrutti. Nella stessa memoria Vicat fa menzione di altre pozzolane vulcaniche, le une rinvenute in due distinte località del dipartimento dell'Hérault e le altre all'isola Bourbon. Delle prime, cioè quelle dell'Hérault, l'una trovasi ai piedi dei terreni vulcanici del monte Saint-Loup presso Agde, e si presenta in strati di aspetto ocraceo, su uno spessore di m. 0,15 a m. 0,25 e svela una formazione alluvionale, per la concordanza degli strati o in altri termini una riunione di elementi vulcanici trascinati e conglomerati dalle acque.

L'altra viene dai dintorni di Bessan, non lontano da Agde, e si presenta in *frittes pumiformes évidemment vierges et sur place*, le quali ridotte in polvere fina, rassomigliano, in modo da indurre in errore, alle polveri pozzolaniche dei dintorni di Roma.

	Saint-Loup	Bessan
Sabbia. . . .	21,294	0,67
Silice	30,010	45,00
Allumina . . .	17,716	15,58
Magnesia . . .	—	8,60
Calce	4,640	9,57
Perossido di ferro .	14,030	15,58
Acque. . . .	12,297	5,00

Quanto al loro valore tecnico, da esperienze istituite da Vicat stesso e dal luogotenente colonnello del genio Corrèze, a Lione, risultò che la Saint-Loup non conviene in nessun caso d'immersione per lavori al mare: che quella di Bessan non potrebbe venire impiegata con sicurezza che nei casi di blocchi immersi dopo essiccazione e per gettata; o in massicciate difese da rivestimenti dal contatto dell'acqua marina. Questi risultati per la Bessan fu-

rono confermati da altri saggi fatti in Algeri, dove blocchi confezionati con essa, dopo quattro mesi e venti giorni di esposizione all'aria, non avevano ancora la coesione necessaria per resistere alla manovra della gettata. Nel trattato di Knapp, più volte citato, sono riportate poi le seguenti analisi di due pozzolane: una dell'Hérault, l'altra di Rachegoun (Algeria)

	Hérault	Rachegoun (Algeria)
Sabbia . .	4,50	8,00
Silice. . .	38.50	36,70
Allumina . .	18,35	19,70
Magnesia . .	—	3,33
Sesquiossido di ferro . .	14,90	6,70
Calce. . .	8,70	8,05
Acqua . .	7,75	4,90
Principi alcalini e volatili .	7,30	8,88
Totale	100,00	96,26 più 2,97 di carbonato di calcio.

E della pozzolana dell'Hérault e di un'altra dell'Auvergne (montagne Gravenaires), citata pure dal Knapp (205), si riscontrano pure due analisi nella memoria di Chatoney e Rivot (102).

	Pozzolana del dipartimento dell'Hérault			Pozzolana dell'Auvergne (Gravenaires)		
	Parte inattaccabile per via umida	Parte attaccabile per via umida	Totale	Parte inattaccabile per via umida	Parte attaccabile per via umida	Totale
Silice	0,335	0,210	0,545	0,250	0,282	0,552
Allumina	0,082	0,107	0,189	0,067	0,020	0,087
Calce.	0,013	0,015	0,028	0,013	0,218	0,231
Ossido di ferro . . .	—	0,068	0,068	—	0,090	0,090
Magnesia	—	0,011	0,011	—	—	—
Alcali	—	0,030	0,030	—	0,012	0,012
Perdita per calcinazione .	—	0,124	0,124	—	0,041	0,041
			0,995			0,993

Le pozzolane dell' isola di Bourbon provengono dalle vicinanze dei vulcani estinti di quell' isola e sono assai sparse su tutte le parti di essa. Fu Maillard, ingegnere coloniale, che ne fornì a Vicat i campioni per le analisi.

	Pozzolana di Capo Bernard	Pozzolana della montagna di S. Denis
Sabbia fine . . .	1,00	1,00
Silice	27,67	25,67
Allumina . . .	20,78	16,33
Magnesia . . .	traccie	traccie
Perossido di ferro .	31,55	40,00
Acqua . . .	19,00	17,00

Neppure esse diedero buoni risultati, come ce lo conferma lo stesso Maillard con le seguenti parole: " ces mortiers après avoir " durci très-promptement, se détériorent par le conctat de l' eau " de mer et finissent par disparaître de telle sorte, que les fon- " dations deviennent de veritables maçonneries à pierres sèches, " et que des blocs de beton de 25 mètres cubes coulés sur place " disparaissent en deux on trois ans! "

Secondo Vicat i risultati delle analisi sono sufficienti a dare spiegazione dell'insuccesso; perchè da esse si può vedere che i silicati di allumina sono costituiti in modo diverso, da ciò che esige l'acqua di mare ed il ferro poi sopratutto è in quantità tali da poter essere queste pozzolane considerate come minerali di ferro idrato,

Nel 1856 poi Bertrand (97) fece conoscere e trasmise all'Accademia campioni di una pozzolana rinvenuta nell' Hante-Loire, nei comuni di Maizarat e Saint-Eble presso Langeac, nella regione detta Coupet. Si tratta, a seconda di quanto egli riferisce, di una vera pozzolana geologica, che fino allora non era stata ancora rinvenuta in Francia, da non confondersi con le altre dejezioni incoerenti di vulcani, che s'impiegano per malte idrauliche in molti dipartimenti; ma non ne dice altro riguardo al valore tecnico etc.

Alle pozzolane naturali di origine vulcanica si collegano due prodotti già accennati, cioè

IL SANTORINO ED IL TRASS.

Elsner si occupò del Santorino nel 1849 e ne riferisce in una nota dello stesso anno (84); più diffusamente poi ne parla in una interessante memoria (118) L. Montant riferendo le proprie idee e quelle di E. F. Heider. Egli dice che in greco il Santorino chiamasi *Aspas* ed è un prodotto dell'isola di Santorino, dell'arcipelago delle Cicladi nell'Egeo, dove lo si trova al piede di una sommità, che forma il centro dell'isola, dando luogo ad un banco della media di 10 m. di altezza, omogeneo e puro.

È una polvere grigia, come cenere, mescolata più o meno con sabbia, rude al tatto; e la sabbia non è che un miscuglio di pomice e di ossidiana, con frammenti di cristalli di feldspato, di quarzo, di pirosseno (augite di Dufrenoy) e detriti di lava. Ad alta temperatura fonde dando un vetro verde, la cui composizione differisce poco da quella del vetro di bottiglie. Riportiamo nel seguente quadro diverse analisi di Santorino :

Componenti	Analisi di Feichtinger (208)				Analisi di Margulies di Trieste		
	Parte solubile in acqua	Parte solubile in HCl	Parte insolubile in HCl	Totale	Parte solubile in HCl	Parte insolubile in HCl	Tota
Gesso . . .	0,05	—	—	0,05	—	—	—
Cloruro di sodio.	traccie	—	—	—	—	—	—
Silice . . .	—	traccie	66,37	66,37	—	66,96	66,9
Allumina . .	—	1,36	12,36	13,72	5,91	7,20	13,1
Potassa . .	—	—	2,83	2,83	—	3,23	3,2
Soda . .	—	—	4,22	4,22	—	4,81	4,8
Calce . . .	—	0,40	2,58	2,98	2,46	—	2,4
Óssido di ferro .	—	1,41	2,90	4,31	3,30	2,12	5,4
„ di titanio.	—	—	—	—	—	—	—
„ di manganese . .	—	—	—	—	—	0.83	0,8
Magnesia . .	—	0.23	1,06	1,29	—	1,03	1,0
Acqua. . .	—	—	4,06	4,06	1,55	—	1,

Secondo Montaut la sua composizione chimica non basta a dar la spiegazione della sua idraulicità con calce, poichè sostanze analoghe come per e il feldspato non fanno presa ed il Santorino stesso perde questa propriet quando venga fuso e polverizzato. G. Feichtinger (208) non è in ciò d'accordo col Montant. Dai suoi lavori e da quelli di Heider risulterebbe che nell terra di Santorino si possono separare mediante il lavaggio tre parti diff renti : 1. Pietra pomice la quale è più leggiera dell'acqua e galleggia all superficie; 2. Polvere più fina grigio lucente (chiaro), che col lavaggio si l

Analisi di Theil Politecn. di Vienna			Dal giornale di Förster 1848	Da un articolo di Neiser 1850	Analisi di Servadio 1851	Analisi di Schöne scuola di mestieri di Berlino	Analisi di Heider	Analisi di Montaut
Parte solubile in HCl	Parte insolubile in HCl	Totale	— Totale	— Totale	— Totale	— Totale	— Totale	— Totale
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	64,34	64,34	64,48	66,37	65,47	68,50	67,35	66,80
5,83	5,05	10,88	11,28	12,85	16,45	13,31	13,25	13,17
—	4,83	4,83	5,49	4,32	4,54	3,13	4,32	7,32
—	6,05	6,05	2,27	3,60	2,33	4,71	4,02	
3,62	-	3,62	4,12	3,24	2,94	2,36	3,19	4,03
4,83	1,61	6,44	3,83	4,67	3,13		4,61	5,24
—	—	—	—	—		5,50		
—	2,77	2,77	0,46	0,59			1,53	0,83
—			1,11	—	1,52	0,73		
1,50	—	1,50	2,31	2,00	—	1,05	1,43	1,50

scia separare; 3. Sabbia minuta la più gran parte nera, talvolta anche rossa gialla, od altrimenti colorata, la quale è composta specialmente di ossidiana nelle sue differenti forme. Queste tre parti in cui si può mediante levigazion dividere la terra di Santorino non sono solamente differenti per il loro aspetto per il loro comportamento con la calce, ma anche per la loro composizion e contengono quantità diverse di silice amorfa, solubile in lisciva di potass

Secondo Feichtinger esse hanno le seguenti composizioni centesimali dop polverizzazione ed essiccamento a 100°.

	1.° Pietra pomice			2.° Parte più fine			3.° Pezzi più grossolani		
	Parte solubile in HCl	Parte insolubile in HCl	Totale	Parte solubile in HCl	Parte insolubile in HCl	Totale	Parte solubile in HCl	Parte insolubile in HCl	Totale
Silice	tracce	72,84	72,84	tracce	71,44	71,44	tracce	63,07	63,07
Calce	0,40	2,15	2,55	0,84	1,80	2,64	0,68	3,15	3,83
Magnesia	0,25	1,33	1,58	0,48	1,36	1,84	0,35	1,58	1,93
Allumina	0,75	11,51	12,26	1,31	8,56	9,87	1,64	14,03	24,67
Ossido di ferro . .	0,28	4,07	4,35	0,54	3,30	3,84	1,86	6,87	8,73
Potassa	—	1,28	1,28	—	1,86	1,86	—	1,87	1,87
Soda	—	2,65	2,65	—	3,74	3,74	—	3,86	3,86
Acqua	—	2,25	2,25	—	4,61	4,61	—	1,14	1,14
			99,76			99,84			100,00

La terra di Santorino è perciò una mescolanza di cemento e sabbia: il cemento è la parte fina e la sabbia è costituita dai pezzi di pietra pomice che galleggiano sull'acqua e dai più grossi fram-

menti di ossidiana. *La terra di Santorino deve alla polvere fina, cioè a quella silice amorfa che vi si trova in grande quantità, la sua azione come cemento. La dimostrazione che l'acido silicico amorfo è quello che dà l'idraulicità al Santorino si ebbe mescolando il residuo di esso dopo trattamento con liscivia di potassa con idrato di calcio; questa mescolanza dopo un anno non aveva acquistato durezza di sorta,* mentre il Santorino naturale collo stesso idrato di calce dopo un giorno sott'acqua non si spezzò più e dopo un mese acquistò la durezza del cemento Portland.

L'essere una delle parti nelle quali si può separare il Santorino più atta delle altre due a determinare la presa, non implica che queste ultime sieno inerti: infatti se si rompe un pezzo di malta recente si veggono le piccole pomici e i grani di sabbia con le punte ben delineate e le forme distinte. Se la malta invece è antica, i contorni sono meno visibili e dopo qualche tempo dall'immersione la malta sembra omogenea e con la lente si può vedere che la pomice e le sabbie si sono incorporate entrando in unione chimica.

Impiego del Santorino.

I risultati ottenuti sono eccellenti. La preparazione delle malte non differisce dalle altre malte idrauliche. La malta deve però essere preparata qualche tempo prima di adoperarla (24 ore o meglio 5 o 6 giorni) a consistenza conveniente perchè così si riesce ad evitare la lattiginosità magnesiaca; operandosi così le reazioni chimiche che preparano l'indurimento (Rivot el Chatoney). Si può allora gettare senza precauzione purchè il suolo non sia troppo melmoso e non si vede lattiginosità o pochissima e se si sospende per poco tempo il lavoro si può essere sicuri che l'altro calcestruzzo che si aggiunge, si unisce benissimo al primo. Con questa preparazione preventiva si ha il vantaggio nei lavori al mare di non aver bisogno di aspettare il tempo buono per lavorare rapidamente, potendosi tenere i cantieri forniti di malta idraulica, che nella maggior parte dei casi non esige un apparecchio speciale di immersione. La malta, data la composizione del Santorino, deve essere fatta con 3 volumi di calce estinta per 7 di Santorino. Dietro prove del colonnello Köerber a Fiume, si è veduto che si

ha una malta migliore aggiungendo un po' di sabbia, ciò che aveva già osservato Minard per le malte a base di grès adoperate pel canale di S. Quintino, dove con questo mezzo egli ebbe dei risultati felicissimi, contrariamente a ciò che avverrebbe nel caso delle pozzolane vulcaniche, delle quali l'aggiunta di sabbia sembra affievolire l'azioue pozzolanica.

Il Köerber propose quindi di fare la malta nelle proporzioni seguenti:

Santorino	6 volumi
Calce estinta	2 volumi
Sabbia fine	1 volume

Questa pozzolana va conservata al riparo del vento e della pioggia, perchè non vengano asportate le parti più fini se no perde in energia.

I muri fatti sott' acqua presentano delle caratteristiche stalagmiti di calcare, che in otto o dieci giorni raggiungono persino la lunghezza di m. 0,45, comparabili alle ramificazioni degli alberi partenti dal fondo; esse si formano specialmente se eccede la calce. La durezza e la resistenza allo schiacciamento crescono rapidamente fino a nove mesi dopo l'immersione nel mare, poi viene un'epoca di arresto che dura fino a due anni; poi l'indurimento aumenta costantemente fino al tredicesimo anno: la resistenza è uguale a quella delle pietre calcari.

Elsner riferisce poi che, a seconda delle notizie dategli dal consigliere Beuth, il Santorino differisce come materiale da costruzione dal *cemento romano* pel fatto che esso rimane duro finchè sia tenuto sott' acqua, mentre si sgretola all' asciutto. " È molto " probabile, egli soggiunge, che questo fatto trovi spiegazione nei " diversi stati allotropici della silice, la quale nel trass mediante " l'acido cloridrico è trasformata quasi esclusivamente in combi- " nazione idrata e quindi dimostra molta tendenza ad entrare fa- " cilmente in combinazione chimica con l'acqua; mentre invece nel " Santorino, secondo l'analisi chimica, non si trova in questo stato " di favorevole idratazione, ond'è chiaro che esso deve sempre ri- " manere in contatto con l'acqua per poter formare gl'idrati ne- " cessari ad una malta idraulica ".

Si possono vedere lavori eseguiti con Santorino a Trieste, a Pola, a Fiume (131), in tutto l'Adriatico, in Egitto nel porto di Alessandria. A Santorino viene impiegato anche per costruzioni aeree come la pozzolana a Roma. Il suo uso rimonta a tempi antichissimi come lo provano diverse costruzioni greche.

L'altro prodotto è il

TRASS

che somiglia molto alla pozzolana artificiale.

I Romani presso Bonn sul Reno trovarono una *pietra tufacea* simile alla pozzolana: che l'usassero per costruzioni idrauliche non è stabilito, ma è certo che alla fine del 17° secolo si adoperava a tale scopo. Dicesi che Van Santen, olandese, nel 1682 fabbricasse il primo molino e che esso sia servito a macinare il trass: da questo tempo data con certezza l'impiego del trass per malte idrauliche, che si estese poi in Francia, Inghilterra e Germania. Trass sembra derivare dalla parola olandese Tyrass (cemento o mezzo da presa), nel medio evo si adoperò su vasta scala come pietra da costruzione sul Reno; e infatti è un materiale assai utile per tale ufficio, data la sua durezza, la sua facile lavorazione e la sua forza di resistenza. Allo stato di farina serve per malte idrauliche.

Giacimenti.

Il Trass si rinviene nelle vicinanze dell' Eifel, particolarmente nei dintorni del lago Laacher allato al Reno (dove chiamasi ancora *tufo, dukstein*, prodotto di vulcani estinti e da non confondersi coi tufi calcarei sedimentari) nelle valli di Nette e di Brohl presso Neuwied ed Andernach. In molti villaggi intorno a questi luoghi si macinano le pietre tufacee. La pietra tufacea risulta dalle masse eruttive polverulente di antichi vulcani, che per azione dell'acqua e della pressione si solidificarono in strati, così che più in basso si ha come una pietra solida, ed una più friabile al di sopra, composta di cenere vulcanica, alla quale sovrasta la terra arabile. La potenza degli strati è variabile; nella valle

di Brohl si calcola a 10 m. La pietra tufacea più antica che costituisce il vero trass ha la durezza circa di un mattone ben cotto, rompesi a spigoli, è porosa, gialla grigia, talora tendente al bleu (colore che è indizio di buona qualità), dopo macinazione è una polvere grigia e ruvida. La pietra tufacea più recente (o di 2ª eruzione), chiamata a Brohl "*Knuppen*", ad Andernach "*Tanch*" ha la durezza circa della creta, è a frattura rotonda, non è porosa e sta commista con pietra pomice e con scisti argillosi. Lo strato superiore più recente e cenere vulcanica e chiamasi *trass bastardo* (*welder trass*); è solfice, bianco-grigia, poco idraulica. Nella valle di Brohl la pietra tufacea giace quasi eslusivamente al disopra del livello dei torrenti, sulle dipendenze dei monti e infatti il giacimento estendesi in direzione sud a 6 fino a 9 m. sotto la superficie. La pietra tufacea viene in commercio parte in pezzi del peso circa di 10 Kg., parte macinata come trass. L'essere in pezzi e l'essere bleu costituiscono due condizioni favorevoli anche perchè assicurano contro le falsificazioni.

Il Trass perde, come la pozzolana, per il riscaldamento l'acqua; in gran parte è solubile in acido cloridrico concentrato. Oltre le sostanze che si vedono riportate nelle tavole qui appresso, Vohl trovò nel trass complessivamente 0,62 % di cloruri di sodio, di potassio e di magnesio.

Da Ries presso Nördlingen in Baviera proviene pure una pietra tufacea che si impiega o come pietra da costruzione o come materiale idraulico; però differisce e dalla pozzolana e dal Trass del Reno e dai tufi vulcanici. Non gelatinizza con l'acido cloridrico e vi si discioglie anche se l'acido sia poco. È variabile di colore e presenta variazioni di composizione che si rilevano anche ad occhio. Feichtinger (208) trovò per il trass di Ries di 2 depositi diversi (cioè di Mauern e di Christgarten) le seguenti composizioni:

		Trass di Mauern	di Christgarten
Silice solubile in lisciva di potassa diluita		2,18	2,57
Solubili in acido cloridrico	Calce	2,98	2,16
	Magnesia	1,20	1,32
	Allumina	5,95	5.48
	Ossido di ferro con traccie di manganese	4,66	3,55
	Silice	0,12	0,18

	Trass di Mauern	di Christgarten
Silice, dopo decomposizione con HCl, solubile in liscivia di potassa diluita .	13,22	6,13
Insolubili in acido cloridrico — Silice	49,54	59,85
Allumina.	7,46	8,45
Ossido di ferro . . .	1,10	2,95
Calce	1,71	1,78
Magnesia	0,88	0,95
Potassa	2,91	1,82
Soda	0,35	0,34
Acqua	5,66	2,59

Occupandosi della composizione di questa roccia Knapp (205) soggiunse che è di natura molto complessa e contiene generalmente delle pomici decomposte che si disgregano in polvere giallastra, dei frammenti di basalto, delle roccie vulcaniche, dei grani di quarzo, di schisto argilloso , d' ossido di ferro e fa poi notare che esso sembra provenire da eruzioni fangose, poichè contiene del legno carbonizzato, delle conchiglie, delle ossa, etc.

Anch'egli distingue nel trass tre varietà relativamente all' impiego nelle costruzioni : il *trass bluastro*, il *giallastro* ed il *morto*, di cui le prime due qualità costituiscono il *tufstein* o il trass propriamente detto, ed ecco i caratteri che loro assegna :

Il trase bluastro, che costituisce la migliore qualità , è tenace, sonoro, suscettibile di tagliarsi ad angoli vivi ; i suoi pori sono piccoli ed è tanto più stimato quanto più è compatto e resistente.

Il trass giallastro gode di qualità idrauliche assai ineguali e come pietra da costruzione spesso equivale al precedente, ma spesso anche vien disgregato all'aria.

La varietà di trass morto (*wilde trass*) è molto meno idraulica delle due prime ; questo trass è meno poroso ed è di color giallo; disgregasi facilmente per azione dell'aria.

Riportiamo nella seguente tavola diverse analisi di trass :

enti	1	2	3	4			5			6			7	
	Trass — Analisi di Berthier	Trass di Olanda	Trass delle Rive del Reno	Trass di Olanda — Analisi di Rivot			Trass di Olanda — Analisi di Rivot			Trass di Hâvre fornito da Chevallier — Analisi di Rivot			Trass di Hâ fornito da Chatone — Analisi di R	
				P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl
sta . .	—	—	8.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . . .	57,00	46,60	46.25	28,00	29,5	57,5	23,0	31,0	54,0	17,0	37,4	54,4	31,0	23,0
. . . .	16,00	20,60	20,71	5,0	5,1	10,1	6,0	10,5	16,5	11,15	7,0	18,5	17,0	6,0
. . . .	2,6	3,00	2,15	1,2	6,5	7,7	1,0	3,0	4,0	1,4	0,6	2,0	1,6	1,0
. . . .	1,0	—	1,00	—	1,1	1,1	—	0,7	0,7	3,0	—	3,0	1,0	—
ferro .	5,0	12,00	5,48	—	3,9	3,9	—	6,1	6,1	4,5	—	4,5	6,0	—
. . . .	7,0	5,00	6,30	—	6,4	6,4	—	10,0	10,0	7,0	—	7,0	10,0	—
. . . .	1,0			—			—				—			—
olatili	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . . .	9,6	12,80	9,25	—	—	12,6	—	—	7,7	—	—	10,2	—	—
. . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tota e	98,2	100,00	99,19			99,3			99,9			99,6		

nalisi 1 e 9 sono riportate dalla memoria di **Montaut** (118). La 1ª è da **Mon**
(39).
nalisi 2 e 3 sono riportate nell'enciclopedia chimica del Fremy (207).
alisi 4 e 5 (102).
nalisi 6, 7, 8 (89).

8			9			10			11			12			
Trass di Flessing fornito da Minard — nalisi di Rivol			Trass di Andernach (Prussia) — Analisi di Elsner			Trass bleu parte migliore della parte più bassa dello scavo di Herfeldt nella Valle di Brohl			Trass Giallo degli scavi di Herfeldt			Trass Grigio di Kill			
P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl	P. insolubile in HCl	Totale	P. solubile in HCl
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	33,0	55,5	11,50	37,44	48,94	5,15	47,93	53,08	14,5	42,3	56,8	10,6	48,7	59,3	8,
,0	5,0	16,0	17,70	1,25	18,95	16,02	2,26	18,28	8,3	8,3	16,6	6,1	6,1	12,2	5,
,6	1,0	2,6	3,16	2,25	5,41	1,25	—	1,25	3,5	4,8	8,3	3,6	2,6	6,2	2,
3,4	—	3,4	2,15	0,27	2,42	0,81	0,50	1,31	0,9	1,3	2,2	0,9	1,0	1,9	0,
,5	—	4,5	11,77	0,57	12,34	3,33	0,48	3,81	4,8	4,6	9,4	3,6	4,9	8,5	4,
6,6	—	6,6	0,29	0,08	0,37	3,52	0,65	4,17	1,8	0,3	2,1	1,2	2,3	3,6	1,
	—		2,44	1,12	3,56	2,17	1,27	3,44	0,6	0,5	1,1	1,5	1,8	3,3	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	10,5	7,65	—	7,65	12,65	—	12,65	2,8	—	2,8	5,5	—	5,5	6,
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		99.1			99,64			97,99			99,3			100,4	

tribuita erroneamente a Schubart, mentre è di Berthier che la riporta in u

Pozzolane naturali non vulcaniche.

Sono queste certe roccie anfibolicbe, sabbie argillose, etc. — di origine non vulcanica, cui accenna pel primo Vicat (32) in una nota in risposta a Berthier, dicendo che si sono fatti buoni cementi di calce grassa con sostanze *non cotte, non porose, non assorbenti*, composte di elementi deboli, cioè:

1.° Certe sabbie feldspatiche o graniti disaggregati.

2.° Psammiti brune e tenere della Bassa Bretagna.

Un altro accenno ad esse fa il Girard (36) che riferisce di aver trovato nella valle dell'Isle (Gironde) delle sabbie fossili argillose varianti di colore dal rosso-bruno al rosso-giallo, dette *arene*, che fanno presa con la calce nella proporzione di 3 ad 1 e meglio di 5 ad 1. Lo stesso Girard poi in un'altra nota (38) sullo stesso argomento fa menzione di Meril e Payen, che avrebbero anch' essi trovate di tali arene nella Bretagna.

Minard poi parla di una sostanza, che possiede proprietà pozzolaniche, da lui rinvenuta nel dipartimento dell'Aisne, cui dà il nome di *grès pozzolanico* (52). Egli lo rinvenne in banchi dello spessore di 2 a 5 m. immediatamente sulla creta grigia o giallastra; la sua consistenza varia dalla sabbia al grès friabile al grès mediocremente duro. La sabbia a grani neri e bianchi è molto fina e agglomerata nel grès per mezzo di una ganga argillosa nella quale risiede la virtù pozzolanica. Effervesce poco con gli acidi e contiene talvolta dei piccoli frammenti di silice nera, di quarzo e vene di argilla ocracea. La proprietà pozzolanica sembra crescere in ragione dell'aderenza delle parti, per cui il grès friabile è più energico della sabbia, ma lo è meno del grès mediocremente duro, che l'A. considera come rivale delle pozzolane italiane.

Dal Vicat è pure segnalata, come avente proprietà pozzolaniche una roccia delle Ardenne detta Gaize o pietra morta (77), su cui aveva richiamata l'attenzione l'ing. Sauvage. Di questa pietra egli riferisce che è posta alla base di una formazione cretacea e ricopre le argille del Gault con una potenza di 100 m., che è grigio-pallida leggermente verdastra, assai geliva e che secondo le analisi del Sauvage (62ª) stesso ha la seguente composizione:

Sabbia fina	17
Sabbia verde fina (clorite) . .	12
Argilla.	7
Silice gelatinosa	56
Acqua	8

La presenza di grande quantità di silice gelatinosa gli fece supporre, che con calce grassa potesse comportarsi come le pozzolane, ciò che gli fu confermato dalla pratica.

Saint-Claire Deville, da un gran numero di analisi fatte su campioni presi nei lavori della ferrovia da Chalon a Verdun, ha trovato: (209)

				Media	
Acqua igrometrica (perdita a 100°)	da	2,7	a 4,2	3,50	
„ di combinazione (perdita al rosso)	„	2,3	„ 23,5	6,33	(?)
Silice solubile (nella potassa a $^1/_{10}$) .	„	29,2	„ 47	38,75	
„ insolubile	„	24,7	„ 42	38,86	
Allumina	„	3,7	„ 8.3	5,56	
Perossido di ferro.	„	2,0	„ 4,4	3,27	
Calce		tracce	„ 9,5	2,60	(?)
Magnesia	„	0,0	„ 1,6	0.46	„
Alcali (non dosate e perdite)				0,67	
				100,00	

Per quanto però si sia detto intorno alle buone qualità di questi materiali, pare che non abbiano fatto troppo buona prova: Minard infatti nella nota su citata parla di un rammollimento superficiale delle malte, con esse confezionate, simile a quello segnalato da Vicat per le pozzolane deboli. È vero che egli si affretta a soggiungere che Girard però ha constatato che per gl'impasti di arene questo fenomeno è solamente superficiale, mentre il centro indurisce sempre più e giova pure notare che il Girard nel lavoro su citato suggerisce, appoggiandosi all' opinione di Vicat, di migliorare questi materiali con la cottura.

In Italia a Montajone presso Castel Fiorentino, a Montecatini Val di Cecina sono utilizzati come pozzolane i detriti di schisti ferruginosi, di ftaniti e di diabase rossa ferruginosa. Nel confine

poi fra la Lunigiana ed il Genovesato vi sono dei diaspri, i cui detriti si chiamano sul luogo: pozzolane e come tali si impiegarono in alcuni lavori della ferrovia Genova-Spezia.

La tavola seguente servirà a dare un'idea della composizione di alcuni di questi materiali sia crudi sia dopo cottura:

	Sabbia mista	Silice	Allumina	Magnesia	Calce	Fe^2O^3	$CaCO^3$	Acqua	Alcali e sostanze volatili	Totale
Roccie anfiboliche di Châteaulin dopo cottura	—	60,30	23,70	2,50	tracce	10,30	—	—	3,20	100,00
Idem di St. Servan bianche	10,50	38,50	29,40	—	2,00	18,40	—	—	1,50	100,00
Idem rossastre	10,50	42,10	23,65	—	tracce	22,47	—	—	1,28	100,00
Sabbie di Bretagna dopo torrefazione .	4,13	60,33	21,43	6,69		8,57	—	—	2,75	99,77
Arena di St. Astier cruda	—	38,54	20,00	—	—	12,00	8,00	17,00	—	99,67

Osservando i risultati di queste analisi rileviamo subito il grande tenore in ferro; ora sono appunto spesso i silicati ferriferi, che vengono meglio attaccati dagli acidi separando silice gelatinosa: per es. l'olivina e la clorite sono tanto più attaccate quanto maggiore è la quantità di ferro che contengono. Probabilmente quindi trattasi di idroallumosilicati a preferenza ferriferi. Si avrebbe poi a parer nostro la conferma che queste roccie sieno state alterate (alterazione che ha conferito loro la proprietà pozzolanica) dal fatto che il ferro vi è totalmente o quasi contenuto allo stato ferrico. Si sa infatti che la diabase verde, in cui il ferro è allo stato ferroso, non ha proprietà pozzolaniche, mentre può averle la rossa.

In Italia e precisamente in Toscana si fa uso di un materiale che va sotto il nome di *Pozzolane delle Maremme Toscane.*

In una nota del 1842 ([1]) il prof. Cozzi ne fa uno studio analitico comparativo, donde conclude sulla sua superiorità sulla pozzolana romana, basandosi sull'esperimento con l'ago di saggio, sull'assorbimento maggiore della calce da una soluzione con cui è stata a contatto, sull esclusiva assenza di carbonati, sulla maggiore quantità dei silicati e di acido silicico e sulla non apprezzabile quantità di solfato di calcio. Questa opinione è confermata da G. B. Canobbio (72) professore di chimica all' Università di Genova in quel tempo.

Riguardo a questo materiale abbiamo poi riscontrato due cer-

([1]) In questa nota (70) si trova la seguente analisi della pozzolana delle Maremme Toscane che fa riscontro a quella dello stesso autore sulla pozzolana romana che abbiamo riportata sopra

Analisi quantitativa per via secca

Proporzioni delle sostanze contenute per 100 parti di pozzolana del Bosco di Biserno (Campiglia)

Acqua	7,33
Acido silicico	45,21
Solfato di calcio	1,16
Allumina	9,37
Magnesia	31,85
Ossido di ferro	4,51
Perdita	0,57
	100.00

tificati: l'uno del Genio marittimo di Genova e l'altro del dipartimento di Acque e Strade del Ducato di Lucca, che vogliamo riportare:

Direzione del Genio Marittimo di Genova

Risultato delle esperienze fatte sulla bontà delle due pozzolane

Analisi per via umida

Proporzioni e modo di esistere delle sostanze contenute nella pozzolana del Bosco di Biserno Campiglia

Sostanze	Proporzioni loro sopra 100 p.	Nome dei componenti	Proporzioni loro
Acqua	7,33	Ossigeno	6,52
		Idrogeno	0,81
Solfato di calcio . .	1,16	Acido solforico . .	0,49
		Calce	0,39
		Acqua	0,28
Silicato di magnesia.	55,56	Acido silicico . .	23,71
		Magnesia	31,85
Silicato di allumina.	8,60	Acido silicico . .	1,23
		Allumina	7,37
Acido silicico . . .	20,30	Ossigeno	9,81
		Silicio	10,49
Allumina	2,00	Ossigeno	0,93
		Alluminio. . . .	1,07
Ossido di ferro. . .	4,51	Ossigeno	1,37
		Ferro	3,14
Perdita	0,54	—	0,54
	100,00		100,00

di Roma e di Toscana nella manipolazione degli impasti per la formazione del calce-struzzo. (Genova, Aprile 1844).

1.° Per ciò che riguarda la facilità di rapprendersi e di costituire quasi al momento una massa compatta, la pozzolana di Toscana merita la preferenza su quella di Roma.

2.° Dopo un dato tempo le due pozzolane esibiscono una pressochè uguale tenacità e durezza.

3.° Non si può con sicurezza indicare quale delle due possa acquistare col tempo maggior grado di indurimento, tal cosa esigendo esperienze di notevole durata.

Certificato rilasciato dal Sig. Gaetano Masini, ing. del dipartimento " Acque e Strade del Ducato di Lucca " (Lucca, Giugno 1844):

" Ho esperimentato che il cemento composto con pozzolana To-
" scana offriva maggior resistenza, per rompersi, di quello formato
" con pozzolana di Roma. L'interno del primo presentava maggior
" *adesione* di parti a miglior colatura in modo da risultarne per-
" fettamente ripieni gl'interstizi fra sasso e sasso. Inoltre volendo
" formare con la pozzolana di Roma in calastruzzo o cemento i-
" draulico solido e consistente, come quello che può ottenersi con
" la pozzolana toscana, vi abbisogna maggior quantità di calce ".

Anche il prof A. Cavazzi (126) della R. Università di Bologna, dietro invito dell'ing. Ugo Brunelli, incaricato della subdirezione dei lavori eseguiti sulla strada provinciale della Porretta, studiò questo materiale in confronto con la pozzolana di S. Paolo su campioni, inviatigli dallo stesso ingegnere. Egli dice che è un materiale di color rosso mattone e ne dà la seguente analisi :

	Parte solubile in HCl concentrato	Parte insolubile	Totale
Silice	0,325	68,200	68,525
Allumina . . .	11,675	0,525	12,200
Calce	0,298	0,080	0,378
Magnesia	—	—	—
Ossido ferrico . .	4,125	3,575	7,700
Potassa . . .	—	—	—
Soda	—		—
Materie eliminate per calcinazione. . .	11,197	—	10,700
Sostanze non dosate e perdite . . .			0,497
	27,620	72,380	100,00

Peso specifico 2,439

Le conclusioni cui arriva da quest' analisi e da altri opportuni saggi è la seguente:

" Quantunque l'insieme di queste ricerche dimostri la superio-
" rità della pozzolana di S. Paolo, è debito però aggiungere che
" l'ing. Brunelli ottiene con l'uso della pozzolana delle Maremme
" risultati splendidi nelle costruzioni fatte in seno all'acqua di fiu-
" me. Egli ha avuto occasione di assistere nel 1869 al disfaci-
" mento di una parte della platea generale del vecchio ponte esi-
" stente sul Silla (presso Porretta), costrutta in sassi da circa 30
" anni e mi dice di essere rimasto sorpreso della durezza e soli-
" dità e forte aderenza acquistata da questo cemento ".

Non a caso abbiamo voluto far notare che il prof. Cavazzi preso a studiare questo materiale su campioni inviatigli dall'ing. Brunelli sotto l'indicazione di pozzolana vulcanica, poichè *il Cavazzi stesso richiesto in proposito del suo avviso non ha esitato a riconoscere l'errore di questa indicazione*, e a rigor di termini la così detta pozzolana delle Maremme non potrebbe trovar posto in que-

sto capitolo, essendo più naturale collocarla fra le artificiali e se noi ciò non abbiamo fatto è unicamente in considerazione del processo differente con cui è ottenuta.

A Campiglia Marittima era ed è in attività un'allumiera e sono i residui della liscivazione della pietra d'allume dopo cottura, di cui con tutta facilità si occuparono il Cozzi ed il Canobbio e più recentemente il Brunelli ed il Cavazzi e questi residui vanno appunto, sotto il nome di pozzolana in commercio; del resto già Girard (38) aveva fatto notare che tali residui si potevano adoperare per usi pozzolanici fin dal 1827.

Campiglia non è poi il solo luogo donde provenga questo materiale, poichè lo si ritrova anche a Montioni (Capanne Vecchie), schisti, presso Massa Marittima, altro sito della Maremma Toscana e crediamo anche alla Tolfa

Pozzolane artificiali.

Per le malte per costruzioni che dovevano stare in contatto più o meno immediato con l'acqua, già gli antichi adoperavano miscugli diversi da quelli usati per le malte aeree. Vitruvio infatti per le parti basse ed umide degli edifici prescrive delle malte non a calce e sabbia, ma a calce e polvere di mattoni o di tegole.

In questa prescrizione noi troviamo in embrione il principio della confezione delle pozzolane artificiali.

In una relazione di Chaptal all'Istituto di Francia (17) su due memorie di Graziano Lepère si legge quanto appresso: " Il serait " difficile d'assigner l'époque à laquelle on a commencé à substi- " tuer la brique pilée et les terres d' eau-forte aux pouzzolanes " volcaniques. La terre qu'on employe à la décomposition du sal- " pêtre pour en extraire l'eau-forte est une terre ochreuse très- " chargée de fer et plus ou moins rougie par l'oxide de ce metal. " M. Lepère rapporte des expériences faite à Paris par M. M. Dil- " lon et Vanviller ingenieurs des ponts et chaussées d'après les- " quelles il conste que le terme de huit jours d' immersion sufit " aux ciments d'eau-forte pour obteuir une dureté impénetrable à " une cheville en bois et même en fer, presée par toute la force

" d'uu homme, tandis qu'il faut six semaines à la pouzzolane d'I-
" talie pour obtenir le même degré de dureté. En general la qua-
" lité de la terre d'eau-forte est d'autant meilleure que cette terre
" est plus chargèe de fer. Cette dernière observation est égale-
" ment applicable aux briques pilées; elles ne donnent. en géneral
" un bon ciment que lorsque elles ont été fortement cuites et faites
" avec des terres très-ferrugineuses „.

Nella stessa relazione lo Cbaptal fa una rapida rivista di quanto si sapeva al riguardo fino alla memoria del Lepère, ciò gli porge l'occasione di citare sè stesso, che venti anni prima aveva proposto l'uso delle terre ocracee di Linguadoca, delle terre bolari, e di certi schisti nerastri, previa calcinazione, in sostituzione delle pozzolane. (Memoria pubblicata dall'editore Didot nel 1787).

Di questa memoria si trova nn cenno in una relazione di Berthollet e De-Dietrich su un' altra dello stesso Chaptal (5) sullo stesso soggetto colle parole:

" C'est par un procédé semblable que l'auteur calcine les argi-
" les ferrugineuses pour en former des pouzzolanes qui remplacent
" avec avantage celle qu'on retirait à grands frais d'Italie „.

Ed il processo consisteva nel cuocere fino a color rosso-scuro, delle masse di questa terra, foggiate a palle del diametro di un decimetro. Per essere esatti giova poi far notare che anche Baggé di Gothembourg (194) aveva ottenuta una malta idraulica mescolando alla calce uno scisto compatto di Wesneborg calcinato e polverizzato.

Contemporaneamente allo Chaptal si occupava dell' argomento l'ing. Cessart; ce lo apprende il Guyton in una memoria (14) da cui risulta che questo ingegnere nel 1787 nelle costruzioni del porto di Cherbourg adoperò il basalto del vulcano estinto di Drevin (Saône et Loire) prima calcinato, poi gettato in acqua calda e setacciato in modo da rifiutare i pezzi più grossi di un pisello. Il Guyton cita appunto l'autorità e le esperienze del Cessart per sostenere la sua proposta *di sostituire la pozzolana artificiale alla naturale* e soggiunge che i risultati ottenuti dal Cessart (come appariva da una sua relazione) sarebbero stati eccellenti e tali da preferire il calcestruzzo fatto con questi materiali a quello fatto con pozzolana italiana, e conclude che, benchè le prove siano state fatte su troppo piccola scala si può affermare: *Che la poz-*

zolana di basalto di Borgogna equivale circa a quella d' Italia inviatagli da Tolone.

Nella stessa memoria il Guyton propone poi di sostituire le ceneri di litantrace alla pozzolana e menziona Smeaton che indicava come atte a far presa colla calce le materie ferruginose e specialmente " les écailles de fer qu'ou ramasse dans le forges " (8).

L'iniziativa del Cessart fu continuata dal Lepère, che gli succedette nell'incarico dei lavori del porto militare di Cherbourg; infatti da una sua relazione si rileva che il Lepère si procurò la pozzolana che gli occorreva calcinando una roccia delle coste di Cherbourg. Il Lepère sapeva che questa roccia era molto somigliante ad un'ardesia o schisto nero già adoperato dagli Svevi con vantaggio per quest'uso. Egli ottenne buoni risultati; migliori li ebbe adoperando lo schisto ardesiaco di Route nei dintorni di Cherbourg ed inferiori ma non cattivi con quello ferruginoso di Haineville.

I risultati del Lèpere vennero confermati dall'esame di una Commissione nominata nelle persone di Guyton, Dillon, Lamande e Lepère stesso.

Si concluse favorevolmente purchè la calcinazione del materiale si facesse in un forno a riverbero non bastando quello a calce. Importa rilevare come nella relazione di questa commissione il Lepère citi il Vidal professore di Chimica e segretario dell'Accademia di Rouen, e Lemaisson, che fabbricarono pozzolane cuocendo terra ocracea dei dintorni di Rouen, ed il Guyton e Cessart, come quelli che avevano proposto per lo stesso scopo la cenere di litantrace (14); nonchè il Dudon ingegnere dei ponti e strade a Castelvandari, che ottenne una pozzolana calcinando un rès. (Processo verbale 19 Febbrajo 1779 redatto per ordine degli Stati di Linguadoca).

Fino quindi al principio di questo secolo la questione era a questo punto:

Si sapeva che gli antichi avevano adoperato per la confezione delle malte idrauliche materiali argillosi cotti (polvere di mattone, di tegole) senza però prepararli appositamente per questo scopo. Si era poi in seguito fatto un passo avanti procedendo alla cottura di speciali materiali naturali allo scopo di impiegarli come succedanei delle pozzolane e se si vuole si era anche tenuto conto della

temperatura a cui questi materiali dovevano essere cotti; quando per le roccie di Cherbourg veniva stabilito che la cottura dovesse essere fatta in un forno a riverbero non bastando la temperatura fornita da un forno a calce. Basta però percorrere le memorie succitate per vedere che si trattava di tentativi isolati, fatti in un campo molto ristretto, senza alcun nesso fra di loro e quel che più monta condotti empiricamente, inquantochè nessuno si era mai occupato di studiare la composizione chimica di queste terre che venivano esposte alla cottura e tanto meno poi di chiarire quali trasformazioni esse subivano sotto l'azione del calore. Ed è a questo punto in cui il Vicat imprende a studiare la questione coi criteri a cui abbiamo accennato.

Nella sua prima opera del 1818 (20) ed in una memoria riassuntiva pubblicata due anni dopo (21) il Vicat dice che le idee riguardo alle sostanze atte a dare cementi calcari, ed al modo di confezionarli erano molte vaghe e contraddittorie all'infuori dell'uso della pozzolana e del trass; inquantochè la polvere di mattone, le scorie di ferro, secondo alcuni davano buoni risultati, secondo altri no ecc. ecc., per cui egli intraprese il lavoro proponendosi di fare delle esperienze seguendo una via razionale ([1]).

Ed a proposito delle pozzolane artificiali osserva che allo stesso modo che mescolando calce ed argilla e cuocendo il miscuglio si hanno calci idrauliche, così siccome l'analisi dimostra che le pozzolane hanno composizione analoga alle argille, viene naturale l'idea che cuocendo le argille queste si trasformino in pozzolane.

L'idea è vecchia invero, egli soggiunge; ma nessuno aveva pensato a divulgarla, ed a cercare le condizioni adatte per attuarla praticamente; si credeva per es. che il ferro esercitasse una grande influenza onde si usavano solo argille ocracee; che si dovessero raggiungere nella cottura alte temperature per avvicinarsi alle condizioni nelle quali si supponeva si fossero trovate le pozzolane naturali, supposizione quest'ultima erronea; poichè, egli fa notare che è vero che qualche pozzolana è uscita dal cratere allo stato di lava; ma poi è stata trasformata da altre azioni; e ad ogni

([1]) La prima scoperta di Vicat risale al 1812. Vicino al ponte di Souillac vi era un'argilla rossastra che Vicat saggiò per trarne partito come pozzolana: la cosse e siccome conteneva del carbonato di calcio ottenne una malta idraulica. Stabilì poi più tardi che l'idraulicità si doveva all'azione dell'argilla sulla calce.

modo è dimostrato che si possono avere delle buone pozzolane artificiali con una cottura leggera ([1]). Che il grado di cottura deve variare secondo la composizione del prodotto e non influisce la calce ed il ferro; ma bensì l'allumina e la silice anzi uno stato particolare di combinazione dell'allumina e della silice.

Così il problema veniva posto su una base razionale e scientifica.

L'invito fatto dal Vicat a studiare la questione venne tosto accettato. In una memoria del 1824 (29) noi troviamo la relazione di quanto hanno fatto sull'argomento il Bruyère et il Sanit-Léger. Pare che il Bruyère avesse ottenuti dei buoni risultati calcinando al rosso-ciliegia per qualche ora 3 parti di argilla ed 1 parte di calce; il Saint-Léger nella sua nota conferma i risultati di Bruyère provando inoltre che

1.° La sabbia è nociva.

2.° La creta può rimpiazzare la calce nei miscugli argillo-calcari, però le pozzolane fatte con creta hanno l'inconveniente di coprirsi di una polvere bianca che si stacca facilmente. Conclude poi che le malte fatte con queste pozzolane diedero dei buonissimi risultati all'ago di Vicat ed in pratica.

Prima di costoro, l'Ing. Racourt de Charleville in un trattato pubblicato nel 1822 (Traité des Mortiers pag. 130-131-136) aveva esposto l'idea che il contatto dell'aria fosse necessario per trasformare le argille in pozzolane mediante la cottura, e che la magnesia e tutti gli ossidi metallici convenientemente preparati al fuoco potessero far presa colla calce.

Anche il Treussart (30) si occupò della cosa e dice che molti saggi sulla fabbricazione dei traps gli hanno provato che tutti i miscugli che contenevano il decimo o più di carbonato di calcio, per esse trasformati in trap, volevano essere poco calcinati, men-

[1] Il Dufrenoy nel suo " Traité de Minéralogie „, tom. 3°, pag. 258-59, dice: " La combinazione della silice e dell'allumina del composto pel calore diventa meno energica, la " calce può in tal caso esercitare sui componenti dell'argilla un'azione più sensibile che " prima della cottura. Però questa deve essere moderata dappoichè spingendo la tempera- " tura l'argilla diventa insolubile negli acidi, *siccome avviene per le pozzolane artefatte* " *che calcinate a troppo alla temperatura divengono inerti* „.

Il Tenore che abbiamo già altra volta citato (213) parlando delle pozzolane di Napoli rileva l'opinione del Dufrenoy e soggiunge poi che scaldando le pozzolane artificiali a temperatura troppo alta si forma la magnetite che è inerte.

tre quelli che ne contenevano poco o nulla dovevano esserlo a temperatura più alta. Soggiunge poi che il ferro non è elemento essenziale per la presa e che le migliori terre sono quelle che contengono press'apoco la stessa quantità di sabbia e d'allumina.

Ritornando poi sulla questione due anni dopo (34) a proposito delle idee succitate del Racourt rileva che le esperienze da lui instituite e che riporta, provano la nessuna influenza della magnesia e degli ossidi di ferro e di manganese; mentre confermano la necessità della presenza dell'aria; anzi egli emette la teoria che la presa sia dovuta a che *l'allumina assorbe ossigeno durante la calcinazione.* Tale teoria egli corrobora col fatto che dell'allumina scaldata in corrente d'aria ha fatto presa con la calce più presto di quella calcinata fuori del contatto dell'aria; anzi andando più in là è d'opinione che la calce riscaldata con l'allumina ceda ad essa dell'ossigeno; onde conclude che il miglior modo di ottenere buoni traps artificiali si è di riscaldare argille grasse che contengano un po' di calce, in contatto dell'aria.

L'idea del Treussart dell'assorbimento dell'ossigeno per parte dell'allumina non tardò ad essere combattuta come si può rilevare da una nota del Girard (36) in cui egli gli fa notare che per assicurarsi della cosa era sufficiente che egli avesse pesata l' argilla prima o dopo la cottura per vedere se essa non perdesse piuttosto di peso stante l'eliminazione dell'acqua. Nella stessa nota poi a proposito di certe arene e sabbie fossili argillose varianti di colore dal rosso al bruno, da lui trovate nella valle dell'Isle (Gironde) e che fanno presa con la calce, è d'opinione concorde con Vicat che se si trovassero arene meno energiche l'azione del fuoco potrebbe migliorarle. Anche Vicat nell'anno seguente pubblicò una nota (37) per combattere le idee di Racourt e di Treussart circa l'assorbimento dell'ossigeno dall'allumina durante il riscaldamento facendo osservare che calcinando dell'allumina fuori ed in contatto dell'aria ottenne sempre pesi eguali di materia; anzi avendo constatato che il prodotto calcinato in vaso aperto faceva maggior presa ed era più attaccato dall'acido cloridrico di quello calcinato in vaso chiuso e che quest'ultimo a sua volta era più attaccato dell'argilla naturale, che non fa alcuna presa; ne deduceva che ciò confermava le sue vedute esposte nella nota all'Istituto del 1° Febbrajo 1819 ossia le qualità idrauliche delle pozzolane naturali ed artificiali

si misurano dal grado d' azione che hanno su di esse gli agenti chimici.

In seguito Girard (38) prese a sperimentare su tre specie di *arene* le prime molto energiche, le seconde mediocremente e le terze per nulla. Separò da esse la parte argillosa alla quale arguiva doversi il fenomeno della presa colla calce e non potendo colla composizione chimica darsi spiegazione del loro diverso comportamento; poichè le ultime non differivano dalle prime che per una maggior quantità di silice; nè volendo attribuire le proprietà pozzolaniche all'allumina, ciò che Vicat aveva con le sue esperienze dimostrato falso (35) ed avendo poi notato che nel trattamento di esse con acido cloridrico, i cementi fatti colla silice separata dalle prime facevano presa, quelli dalla seconda mediocremente e quelli della terza affatto, ne deduceva che la silice doveva essere nei tre prodotti in due stati differenti :

1.° Stato di combinazione con gli ossidi e che poteva facilmente combinarsi colla calce.

2.° Libera dapprima e che quindi potè cedere alla coesione e si agglomerò.

Per cui le arene in discorso facessero maggiore o minor presa secondo che in esse la silice si trovava in maggior o minor quantità nel primo stato o nel secondo.

Avendo poi calcinato le tre specie di argille egli constatò che non svolgevasi che acqua e che le prime erano fortemente idrate; ed inoltre che dopo la calcinazione trattando con acido cloridrico si separava la silice ed anche l'argilla della terza specie diventava atta alla presa.

Dedusse da questo che durante la calcinazione per la decomposizione dell' idrato, la silice veniva a separarsi, per cui la condizione perchè un'argilla acquisti le proprietà pozzolaniche *est que la silice s'y trouve isolée des autres oxides et pourtant dan un état propre a former des combinaison nouvelles.*

Conseguentemente nelle argille naturali la separazione della silice non è fatta totalmente come nelle argille cotte e quindi la presa si opera lentamente e questa è la causa per cui l' indurimento è meno rapido. Come si vede le idee erano un po' confuse; ma di fronte all'empirismo di prima si deve riconoscere che è stato fatto un gran passo. Difatti secondo Girard perchè la silice po-

tesse combinarsi con la calce doveva essere stata resa completamente libera, ciò che si poteva fare rapidamente col fuoco o lentamente per azione della calce.

Nel caso però della terza specie di argille si sarebbe potuto obbiettare che dopo che avevano subita la calcinazione la silice era stata resa libera eppure non si aveva la presa. Girard prevedendo quest'osservazione si trincera dietro un concetto fisico: è vero che la silice era libera; ma si era resa compatta cedendo alla coesione onde non poteva più essere atta alla presa a meno che calcinandola la si ricombinasse col ferro e poi venisse messa in libertà con un acido.

Certo che lo sforzo per trovar riparo alle obbiezioni è manifesto e non sta certo ad indicare soverchia chiarezza e sicurezza di idee; ma però dal complesso delle esperienze istituite e dai concetti che le informano bisogna necessariamente concludere che si tratta di un tentativo rimarchevole verso la risoluzione del problema.

In due note successive una del 1834 (55), l'altra del 1836 (58) Julien prima e Vicat dopo danno notizie sulla fabbricazione di due pozzolane artificiali ed i dettagli sulla fabbricazione stessa. Anzitutto gli A. insistono che il materiale deve essere polverizzato finamente (passato al setaccio di 64 maglie per c. q.) e quanto alla cottura è detto che per argille calcaree si può operare a temperature relativamente basse, mentre per argille molto pure si deve (a seconda di quanto dice Treussart) arrivare a temperature più alte.

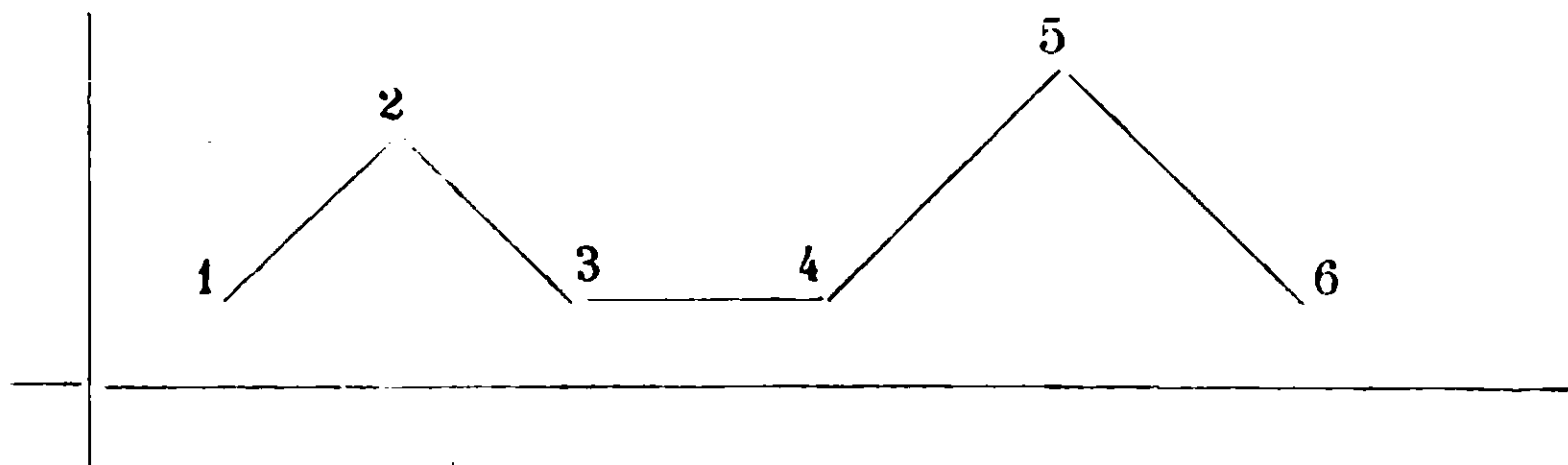
In un'altra memoria pure del 1836 (56) di Dumesnil-Adelée si riportano i risultati di saggi su alcuni cementi, e da essi deducesi che l'aggiunta di pozzolana artificiale di Saint-Léger passata al setaccio a 80 maglie per c. q., ad un cemento di calce idraulica e sabbia ne aumenta la resistenza.

Cinque anni dopo noi troviamo un riassunto di Petzold delle ricerche fatte per la fabbricazione di una pozzolana artificiale con un'argilla un po' calcarea adoperata per far mattoni nei dintorni di Algeri; al quale riassunto fa seguito una relazione di Ratfenau sul successo ottenuto e sui vantaggi che si avranno sostituendola alla pozzolana italiana (63).

Il Petzold si preoccupava di vedere quale fosse la temperatura

più adatta per la cottura. Egli ne fece cuocere perciò sei campioni a temperature successivamente crescenti, finchè il materiale assunse le seguenti colorazioni:

1.° Grigio sporco.
2.° „ bluastro.
3.° Bleu leggermente violetto.
4.° Violetto.
5.° Roseo.
6.° Giallo paglia.

Dagli esperimenti fatti riguardanti l'energia dei diversi materiali si ebbero i seguenti risultati espressi dal diagramma.

Il 5.° cioè quello che presentò maggiore energia viene dopo il secondo mentre gli altri non hanno energia.

I risultati ottenuti dal prodotto n.° 5 in confronto della pozzolana italiana furono buonissimi, tali da farlo ritenere superiore ad essa in ispecie per la resistenza alla rottura.

Gli stessi ottimi risultati secondo il rapporto di Raffenau ottenne l'Ing. Néhou, cuocendo sotto la sua direzione la terra di Calaisis (depositi marini) e migliori si ottennero ancora adoperando le argille plastiche di Hardingen.

I lavori fatti al porto ed alla cittadella di Calaisis sono secondo l'A. la prova della bontà del materiale e riguardo ai lavori di Algeri si riuscì con esso a porre riparo ad un corso d'acqua alla gettata di Cheredin, mentre non vi si era riusciti con la pozzolana di S. Paolo. Gli autori si dilungano poi a discorrere del dosamento degli impasti, per dedurne che il migliore è dato dalle proporzioni seguenti:

1 parte di calce.
I p. $^{1}/_{2}$ di sabbia.
1 p. $^{1}/_{2}$ di pozzolana.

Vicat che ormai considerava la fabbricazione delle pozzolane con argille come patrimonio suo, e con l'autorità che gli veniva d'altra parte riconosciuta, rispose subito al Petzold (67), notando che il considerare il colore roseo di cottura dei materiali come un sicuro indizio di proprietà pozzoloniche era un criterio errato; perchè per es. il colore della pozzolana italiana poteva variare dal rosso bruno al rosso feccia di vino; il colore essere dovuto sopratutto al ferro, e non stare in nessuna relazione con la composizione chimica da cui dipende la proprietà idraulica delle argille cotte e precisando meglio che la proprietà pozzolanica è essenzialmente inerente al silicato di allumina, " sulla colorazione influendo anche la carbonizzazione delle sostanze organiche cha dà luogo alle tinte nerastre, bleuastre e verdastre che precedono il grado di cottura convenevole al massimo di energia "; onde si possono avere eccellenti pozzolane di tutti i colori a partire dal bruno fino al rosso-bruno-vivo passando per tutte le gradazioni. Sostiene poi che le argille più convenienti sono quelle dei terreni di passaggio dai primari ai secondari e con esse, con un processo di cottura conveniente, regolando l'effetto e l'intensità del fuoco, in modo da espellere quasi totalmente l'acqua dell'idrosilicato di allumina, *nè più nè meno*; si possono ottenere delle pozzolane uguali e spesso superiori alle italiane.

È sull'argomento della cottura, importantissimo, ritorna poi (68) confermando i risultati della nota precedente e confortando la sua idea, che dice aver prima comunicata a Dumas e Regnault colle conclusioni analoghe a cui giunse Berthier paragonando un'argilla d'Ageri nello stato normale alla stessa trasformata in pozzolana e tali concetti ribadisce in un' altra nota (69) dove constata che tutti i saggi e tutte le esperienze da lui ripetute negli anni 1840-41-42; si accordano nell' indicare come pozzolana l'argilla perfettamente pura, ridotta in polvere e calcinata per qualche minuto al rosso (un po' più del rosso bruno) in modo da perdere dagli 8 ai 9 decimi della sua acqua di combinazione. Aggiunge che le terre da pipa ed altre bianche, dolci e fine al tatto, che rimangono bianche dopo cottura sono le migliori terre a pozzolana e a misura che aumenta l'ossido di ferro, il carbonato di calcio, l'ossido di manganese, la sabbia ecc. ecc. si allontanano da questo grado di purezza e perdono proporzionatamente la facoltà di arrivare colla calcinazione al grado di eccellenza delle argille pure.

Così sono come si vede, completamente e nettamente condannate le idee dei primi che si occuparono di pozzolane artificiali; i quali invece attribuivano la proprietà pozzolanica alle impurità.

Fino a questo punto salvo un apprezzamento passato inosservato di Petot (Petot-Traité de chaufournerie pag. 109) il quale 14 anni avanti aveva detto che nel mare i cementi a pozzolana ottenuta per torrefazione di gneiss avevano tendenza a rigonfiare, ciò che non facevano in acqua dolce; le pozzolane artificiali avevano seguito una marcia trionfale, lasciandosi indietro anche le migliori pozzolane naturali, quand'ecco che il Noël ingegnere del porto di Tolone segnalava al Vicat un fatto gravissimo: che cioè nelle esperienze colà fatte si era riscontrato che i mattoni fabbricati con pozzolane artificiali dopo qualche giorno d'immersione cadevano in pezzi fendendosi dalla superficie al centro.

Vicat (71) dalla comparazione delle analisi delle parti alterate e di quella del nucleo rimasto intatto crede poter dare spiegazione del fenomeno in quanto che la magnesia dei sali dell'acqua marina ha rimpiazzata la calce della costruzione; e cerca poi di render conto della diversità dei risultati ottenuti ad Algeri da quelli ottenuti a Tolone, colla differente composizione dell'acqua dell'Oceano, da quella del Mediterraneo per quanto si riguarda il solfato ed il cloruro di magnesio. (Oceano-Manica $MgSO^4$ — 2,29 $^0/_0$ — Mediterraneo — 7,02 $^0/_0$). Nè si arresta a questo, ma si pone subito a studiare la questione e l'anno dopo espone in una nota (73) le condizioni che deve avere una pozzolana per essere adatta all'acqua di mare.

Queste condizioni sono che la pozzolana contenga una certa quantità di carbonato di calcio (circa $^1/_{10}$ dell'argilla) e che la cottura si faccia a temperatura relativamente bassa (8-10 gradi del pirimetro — temperatura necessaria per decomporre il carbonato di calcio) e non sia prolungata al di là del tempo necessario per compiere tale decomposizione.

La potassa caustica può essere aggiunta nella proporzione del 5 $^0/_0$ per rimpiazzare il carbonato di calcio; in tali condizioni l'argilla forma subito per via umida un composto colla calce; indecomponibile dal solfato di magnesia.

Malgrado gli appunti fatti, le prove non riuscite, ed i disastri verificatisi, la fede nelle pozzolane artificiali non tramontava e si

trova infatti una nota di Ruelle (76) che parla di conglomerati trachitici, i quali cotti al rosso nella regione media di un forno a calce diedero dei prodotti pozzolanici che vennero impiegati perchè dietro un' analisi di Vicat si riscontrarono di composizione identica alle pozzolane d'Italia.

Lo stesso Vicat poi in un' altra nota (82) si pone nettamente la questione: Per i lavori al mare sono più adatte le pozzolane naturali o le artificiali?

E vi risponde che vi sono è vero delle pozzolane artificiali che non reggono al mare; ma che ne sono pure delle naturali come la bruna di Napoli e la rossa delle Ardèche. Inoltre mentre le naturali sfuggono a qualsiasi regola, sia per lo st to idrato, in cui talvolta si presentano, sia per l' enorme quantità di perossido di ferro e per altri componenti, le artificiali possono invece nettamente dividersi in due classi: una atta ai lavori al mare e l'altra no.

Per essere adatte all'immersione basta si scelgano argille tali che il rapporto fra l'allumina e l'argilla sia minore $^{24}/_{100}$ e maggiore di $^{10}/_{100}$. Altrettanto invece non si può dire per le artificiali poichè, per es. per la bruna di Napoli e la rossa delle Ardèche succitate il rapporto è $^{19}/_{100}$, e con tutto ciò non sono atte per l'immersione.

La questione parve ristare per un momento, infatti fino al 1853 non troviamo più nessun lavoro in proposito, se si eccettua un cenno intorno ad alcune pozzolane artificiali fatte con melma di mare, in due relazioni di Féburier (88) corredate di note di Vicat. A proposito di questi materiali è detto che bisogna cercare che non contengano molta calcare e conchiglie; poichè in caso contrario si avrebbero rigonfiamenti e quindi disgregazioni; ad ogni modo si avverte poi che è bene macerare la pozzolana in acqua dolce. Si riporta inoltre un' analisi fatta da Vicat sul prodotto migliore:

Sabbia	30,00
Silice	30,50
Allumina ed ossido di ferro . .	17,50
Calce	13,00
Carbonato di calcio	8,07
Acqua.	0,93
Totale	100,00

ed in quanto alla cottura si rimanda a quanto Vicat disse in proposito.

Mentre Vicat ed i suoi ammiratori conservano la fiducia nelle pozzolane artificiali anche per le costruzioni nel mare, sorgono oppositori anche di grande autorità come il Minard che così ad es. incomincia una sua nota (89).

" Depuis quelques années, plusieurs élements nouveaux ont été
" introduits dans la composition des mortiers hydrauliques; ces in-
" novations, qui ont produit des grandes économies, ont réussi pour
" l'eau douce; mais pour les mortiers exposés à la mer, elles ont
" donné lieu à l'alteration et même à la décomposition de ces
" mortiers. Des pouzzolanes artificielles, promettant des bon ré-
" sultats par un premier durcissement, des mortiers qui les con-
" tenaient, ont, àpres deux ans, trois ans et plus d'immersion
" dans l'eau de l Océan, éprouvé un amollissement déplorable, et
" enfin une destruction complète ". Per cui dopo altre considerazioni egli conclude che pei lavori al mare bisogna ricorrere alle pozzolane naturali.

Vicat si difende in una lettera in risposta al Ministro dei Lavori Pubblici e mentre però cita dei buoni risultati avuti con calci idrauliche e cementi, non ne riporta alcuno per le pozzolane artificiali, a proposito delle quali si limita a far voti che ulteriori studi valgano a *risolvere il problema della cottura delle argille refrattarie.*

Gli avversari però insistono e Noël (90) a proposito dei lavori del porto di Genova, in cui si ebbero splendidi risultati, fa osservare che ciò era da prevedersi essendosi come già egli aveva fatto per il porto di Tolone, adoperata calce *grassa e pozzolana naturale* ed insiste in questa affermazione in una nota ulteriore (91) in cui fa rilevare la resistenza dei lavori romani del Molo di Civitavecchia, del porto d'Anzio ecc. onde conclude che è dell'avviso di Mirard.

In questo frattempo Ravier (94) direttore dei lavori marittimi ad Algeri, rivelava dei danni gravissimi verificatisi nelle costruzioni di quel porto, fatte con calce grassa e pozzolana di Roma, la quale malta non resiste, secondo quanto egli riferiva, all'azione del mare; nè miglior prova avrebbero fatto la pozzolana di Napoli e quella di Rachgoun proveniente dall'isola dello stesso nome. Egli

però tace completamente delle pozzolane artificiali e dovendo proporre un nuovo impasto per quei lavori, segnala invece i buoni risultati ottenuli con calce idraulica del Theil e sabbia.

Delle pozzolane artificiali tornano invece ad occuparsi Rivot et Chatoney (102) in un diligente lavoro teorico-pratico in cui passano in rassegna tutti i materiali impiegati nelle costruzioni al mare ed a proposito di esse si esprimono testualmente come segue:

" Ou a employé pendant plusieurs annèes sous la désignation " de pouzzolanes artificielles, des argiles plus ou moins pures, " soit avant, soit après cuisson. Les résultats n'ont pas été très-" favorables dans un certain nombre de cas et l'explication de la " non-reussite est facile a donner.

" Les argiles non cuites sont en général bien plus dilficilments " attaquables que les pouzzolanes naturelles par les acides et les " alcalis, et par conséquent aussi l'action exercée sur elles par " la chaux, en presence de l'eau, doit ètre très-lente et seulement " partielle. Il doit donc ètre bien plus difficile encore d'employer " à la mer ces melanges d'argile et de chaux, la prise partielle " qui a lieu au bout d'un certains temps est suivie de l'action in-" cessante de la chaux encore libre sur l'argile, il doit en résulter " des mouvements moléculaires qui causent infailliblement la disa-" grégation lente du mortier.

" Les argiles pures employées après cuisson, comme pouzzolanes, " sont dans les conditions analogues, et par conséquent ne peu-" vent laisser espérer de bons résultats que dans des cas très-rares " et sous la condition expresse de précautions toutes spéciales.

" Les argiles ferrugineuses et calcaires soumises à une cuisson " prolongée ne peuvent pas être considérées comme des pouzzolanes, " puisque elles renferment des combinaisons de la chaux avec la " silice et avec l'alumine, en même temps que de l'argile sur la " quelle la chaux pourra encore agir pour voie humide.

" Dans l'emploi de ces matières melangées avec une certaine " proportion de chaux, les réactions sont nécessairement très-com-" plexes. Il doit ètre très-difficile de régulariser la prise des com-" posés formés par voie sèche qui n'ont plus qu'a s'hydrater, et " de ceux qui doivent se former entièrement par voie humide, et " dont la formation est progressive.

È vero che più sotto mitigano assai il loro giudizio: " On peut
" tirer un bon parti des argiles calcinées, pures ou calcaires et
" ferrugineuses, en les mélangeant avec un excès de chaux hy-
" dratée et faisant digérer les matières pendant plusieurs mois ou
" même pendant des années. L'action de la chaux sur l'argile étant
" complétée avant l'immersion la prise pourra se faire par des
" réactions très-simples et simultanées.

Ciò però non impedisce loro di concludere: " Les pouzzolanes
" artificielles peuvent bien rarement donner des résultats favo-
" rables ".

La memoria di Chatoney et Rivot fu presentata all'Accademia delle Scienze nella seduta del 9 Giugno 1856 e le loro vedute furono apprezzate ed approvate dalla commissione nominata per riferire su di essa, come si può desumere da due relazioni successive di Vaillant relatore di detta Commissione di cui facevano pure parte Chevreul, Poncelet e Dufrenoy (103); anzi i commissari proposero di mandare il lavoro al Ministro dei Lavori Pubblici perchè giudicasse se dovesse essere comunicata ad altra Commissione da esso nominata col concorso dei Ministeri della Marina e della Guerra, inseguito ai disastri verificatisi nei porti dell'Havre e della Rochette, per lo studio delle questioni relative alle costruzioni al mare.

Vicat non frappone tempo a rispondere con una sua nota (99) in cui come nelle sue precedenti e seguenti si occupa anch'egli di tutti i materiali impiegati al mare, e sulle quali ritorneremo inseguito a proposito delle teorie emesse circa la presa dei materiali idraulici.

In essa per quanto si riflette alle pozzolane artificiali di cui ora ci occupiamo afferma, che avendo passato in rivista tutti i materiali idraulici deve conchiudere in base ai suoi esperimenti che sono solo capaci di resistere al mare le malte fatte con 15 a 20 di calce e 100 di pozzolana artificiale poco cotta di argille bianche o per eccezione di qualche argilla ocracea e qualche cemento, onde respinge le affermazioni di Chatoney et Rivot soggiungendo che da dieci anni conserva nell'acqua in condizioni più distruttice del mare dei campioni e che su questa rimarchevole proprietà dei silicati composti con pozzolane di argilla bianca poco cotta, egli fonda la soluzione del problema della resistenza dei materiali idraulici.

In un'altra nota (101) susseguente invece avendo forse meglio esaminate le regioni adotte da Chatoney e Rivot e dal Vaillant nella sua relazione, modifica alquanto i suoi giudizi accostandosi in gran parte alle idee loro, di cui anzi in certa qual guisa rivendica per sè la priorità; riguardo però alle pozzolane artificiali tace completamente ciò che potrebbe far credere che anche riguardo ad esse avesse convenuto coi suoi contradditori se su questo argomento non ritornasse inseguito (105) rammentando i suoi studi e le esperienze minuziose fatte nel 1846, continuati inseguito e che hanno secondo lui dimostrata la superiorità delle pozzolane artificiali fabbricate mediante lieve cottura delle argille su tutte le pozzolane naturali.

Avendo poi il Rivot replicato che essi erano stati fraintesi (108) e si era loro fatto dire ciò che essi mai pensato poichè si erano limitati ad asserire riguardo alle pozzolane artificiali che bisogna con esse adoperare poca calce e far loro subire una lunga digestione preventiva, ciò che affermava pure poco dopo lo Chatoney (113); Vicat ritorna sulla questione insistendo su quanto aveva detto prima, facendo poi notare che non fu egli che propose l'impiego delle pozzolane artificiali, che rimonta al 1796. L'opera sua si limita ad avere nel 1819 e nel 1828 dimostrato che l'energia delle pozzolane artificiali dipende dalla conveniente cottura delle argille; mentre poi egli era rimasto estraneo all'applicazione fattane dal 1830 al 1845 nel cui intervallo si intrapresero i lavori che furono attaccati dal mare ai quali accennano Chatoney et Rivot.

Più tardi poi spiacente forse di aver declinata in certo qual modo la paternità delle pozzolane artificiali, di cui era stato il più abile sostenitore e di vederle bandite nei lavori al mare, egli si da a tutt' uomo ad approfondire meglio le sue ricerche e di queste rende conto in una nuova nota (110).

Scopo del suo lavoro, egli dice francamente, è di introdurre l'uso delle pozzolane artificiali al mare; che le argille le quali forniscono queste pozzolane sono refrattarie e devono contenere su 100 parti anidre da 20 a 45 di allumina per 80 a 55 di silice; possono contenere quarzo e qualche centesimo di ossido di ferro e devono essere mescolate in pasta con 15 a 18 parti di calce per 100 di pozzolana.

Sott'acqua dolce tali materiali fanno presa in 3 o 4 giorni ed in 12 mesi raggiungono la durezza finale rappresentata da 120 mentre le pozzolane romane nelle stesse condizioni non danno che 68. Nell'acqua marina, se in pezzi piccoli, sono attaccate e distrutte a meno che la pozzolana non contenga un eccesso di silice valutata a 76 parti per 24 di allumina. Se però hanno potuto prima indurre per 15 giorni nell'acqua dolce o sotto sabbia bagnata non sono più attaccate. I blocchi grossi sono attaccati ma l'attacco si ferma ad una certa profondità (2 o 3 c. m.) e non prosegue più. L'essicazione rapida in piena aria anche al sole di estate eserciterebbe una favorevole influenza per quel che si riguarda alla presa; senonchè immergendole inseguito sia in acqua dolce che nell'acqua salata, si produce un'imbibizione abbondante che dà luogo a fessure. Vi si ripara aggiungendo sabbia; ma allora l'aggregato non è più molto resistente se si eccedono le proporzioni di 1 volume ed $^1/_3$ di sabbia per un volume di ganga.

Dai saggi e dalle analisi fatte egli si avvide che l'azione dell'acqua marina sulle ganghe ha per effetto di sostituire la magnesia alla calce; tale azione continua non nuoce alla coesione; quindi queste ganghe sono superiori a tutte le altre non avendo bisogno di essere protette per evitare la penetrazione dei sali magnesiaci.

Dà alcune avvertenze sul modo di formare i blocchi, avvertendo di non esporli alternativamente al secco ed all'umido e si occupa infine del modo di cottura che deve farsi a 800^0 ed a seconda delle prescrizioni di Raffenau succitate (63).

Questa fu l'ultima memoria sull'argomento scritta da Vicat; nè alcun altro se ne occupò più inseguito all'infuori di Chatoney nella sua risposta succitata a Vicat (113).

Intendiamo si capisce di parlare delle pozzolane fatte mediante la cottura delle argille e non di quelle sostanze come le ceneri di litantrace, le scorie di forgia e quelle di alto forno ecc. ecc. che come abbiamo detto più volte vengono impiegate come loro succedanei.

A proposito di esse Chatoney e Rivot nella memoria succitata (102) si esprimevano a questo modo, dopo di aver parlato delle pozzolane artificiali ottenute dalla cottura delle argille nei termini che abbiamo riferito:

" Il parait plus rationel de chercher à utiliser les laitiers des " hauts-fourneaux, les scories des forges, et les autres silicates " artificiels analogues, c'est-à-dire facilement et complétement at-" taquables per les agents de la voie humide. Il est certain que " la chaux en excès convenable, mélangée intimement, agira de " même sous l'eau, et pourra donner lieu aux composés hydratés " qui determinent la prise. Il reste à démontrer par l'expérience " quelles sont les précautions nécessaires à l'application ".

E così avvenne diffatti poichè mentre le pozzolane artificiali ottenute dalla cottura delle argille si misero da parte, l'uso di questi materiali, di alcuni dei quali rimonta a tempi antichissimi, continua anche al giorno d'oggi.

Le scorie di alto forno sono sopratutto quelle sopra le quali i tecnici hanno riportato la loro attenzione sia impiegandole da sole o mescolate con pozzolana, cemento ecc. ecc.; senza ulteriore trattamento, oppure trattandole prima con acido e poi mescolandole con altre scorio, con calce ecc. come si può desumere dai numerosi studi e brevetti a proposito dei quali noi rimandiamo alla bibliografia che facciamo seguire al nostro lavoro (136-146-148-152-157-161-167-205-208-209 ecc. ecc.) non sembrandoci del caso il farne una rassegna anche breve. Si capisce di leggieri che per questi prodotti la composizione chimica ha un'importanza capitale ed in proposito vogliamo riportare l'analisi di alcune che hanno fatto eccellente prova (208 pag. 87).

	I	II	III	IV	V	VI
Acido silicico	40,12	40,44	50,00	55,20	59,42	49,00
Argilla.	15,37	15,38	18,60	19,20	14,94	21,80
Calce.	36,02	33,10	26,40	19,20	19,79	24,00
Magnesia . . .	—	—	2,00	1,40	0,11	traccie
Ossidulo di manganese . . .	5,80	4,40	—	1,40	traccie	0,60
Ossidulo di ferro	1,25	1,63	2,40	3,40	6,03	2,10
Potassa	2,25	2,07	—	—	—	—
Solfo.	0,70	0,76	—	—	—	—
Totale	101,51	97,78	99,40	99,80	100,29	97,50

I tentativi di rimettere in uso le pozzolane di argille sono invece rarissimi e noi non citeremo che quello di Nicholson (127) che nel 1875 prese un brevetto in Francia per pozzolane artificiali formate di argilla e calce cotte insieme in fornace da mattoni; ciò che del resto avevano già proposto e fatto Bruyère e Saint Léger (29).

(Continua)

Nuovo metodo per il dosaggio dell'idrazina

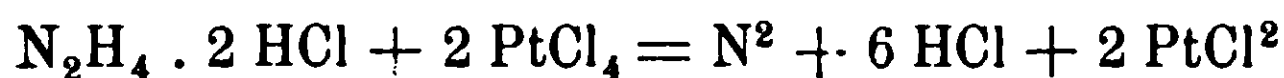
nota del Dott. ENRICO RIMINI.

(*Giunta il 4 aprile 1899*).

Vari metodi sono stati sino ad ora proposti pel dosaggio dell'idrazina e dei suoi sali, alcuni gazometrici, altri volumetrici, tutti basati sull'elevato potere riducente dell'idrazina.

Così, ad esempio, seguendo le indicazioni di Curtius, si potrebbero dosare i sali d'idrazina facendoli bollire con soluzione cloridrica di cloruro di platino, deducendo dall'azoto sviluppatosi, la quantità del sale impiegato.

Si avrebbe infatti :

$$N_2H_4 . 2\,HCl + 2\,PtCl_4 = N^2 + 6\,HCl + 2\,PtCl^2$$

I risultati peraltro non sarebbero teorici, ottenendosi una percentuale di azoto (?) superiore [1] al calcolato.

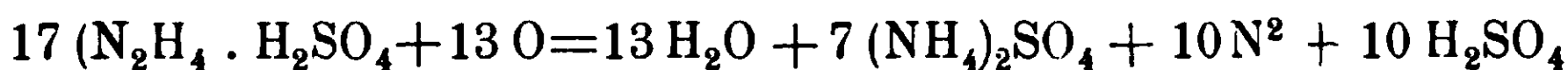
Con un secondo metodo, limitato al solo caso dell'idrato d'idrazina, s'impiegano soluzioni di iodio. La reazione procede nel modo seguente :

$$5\,N_2H_4 . H_2O + 4\,I = 4\,N_2H_4 . HI + 5\,H_2O + N_2$$

Il Petersem [2] poi consiglia l'uso del liquido di Fehling e del permanganato potassico.

Nel primo caso, secondo l'autore, non è esatto rititolare l'eccesso del reattivo; ma bisogna misurare l'azoto che si svolge; col permanganato invece si può procedere volumetricamente titolando il permanganato in eccesso coll'acido ossalico.

Egli rappresenta l'andamento della reazione coll'ezusbansa :

$$17\,(N_2H_4 . H_2SO_4 + 13\,O = 13\,H_2O + 7\,(NH_4)_2SO_4 + 10\,N^2 + 10\,H_2SO_4$$

Tale procedimento peraltro ha l'inconveniente che è comune a

(1) Zeit. f. Analyt. Chem. 34, pag. 245.

(2) Ibidem.

tutti i metodi i quali utilizzano l'azione ossidante del permanganato, essendo i risultati non conformi al vero qualora coi sali d'idrazina coesistono sostanze organiche.

Recentemente è apparsa una nota di Hofmann e Küspert [1] in cui si propone pel dosaggio dell'idrazina, una soluzione titolata di acido vanadico, determinandone l'eccesso con permanganato dopo avere raccolto l'azoto che si è messo in libertà.

Nel caso della presenza di sostanze organiche, l'azione riduttrice di queste può essere calcolata dalla differenza tra i risultati gazometrici e quelli trovati per titolazione.

Questo metodo è senza dubbio il migliore di quelli citati.

Si potrebbero usufruire a scopo di dosaggio, alcune reazioni trovate dal Purgotti [2] in uno studio di determinazione di alcune sostanze per mezzo del solfato d'idrazina. Egli ha operato sul cloruro di rame, sul bicromato potassico, sul biossido di manganese e l'acetato ferrico. Con tutti questi prodotti, in condizioni opportune, si libera dall'idrazina l'azoto in quantità teorica.

A questi metodi io propongo di aggiungerne uno nuovo che si fonda sull'azione dell'acido iodico sull'idrazina.

Ponendo a contatto soluzioni di un iodato e di un sale d'idrazina, si nota tosto un abbondante sviluppo gassoso e contemporaneamente si libera del iodio mentre la soluzione diviene acida.

Nel caso presente non si può naturalmente pensare ad una titolazione del iodio separatosi poichè l'iposolfito lo ridurrebbe a ioduro, il quale alla sua volta, trovandosi in soluzione acida, reagirebbe coll'eccesso di iodato.

Si perviene invece ad una esatta determinazione operando a caldo, con che si elimina il iodio libero, e rititolando successivamente il iodato rimasto indecomposto.

Che l'idrazina venga completamente ossidata, lo si deduce dall'assaggio dei residui della reazione col liquido di Newler, come pure dalle determinazioni gazometriche.

Mentre infatti l'idrazina con quel reattivo produce un precipitato nero, avvenuta la reazione non si ha più nemmeno la leggera colorazione che si ottiene con traccio di ammoniaca.

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. XXXI, pag. 64.

[2] Gaz. Chim. Ital. 1896, vol. II, pag. 559.

Ed a questo proposito è bene osservare come distruggendo il sale d'idrazina col iodato, si possa in seguito, per mezzo del reattivo di Newler, riconoscere se quello era inquinato da piccole quantità di sali ammoniacali.

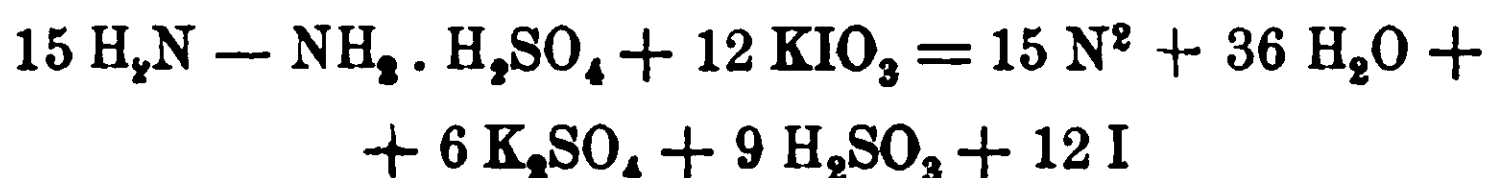
Nell'eseguire queste ricerche ho creduto necessario di calcolare esattamente la quantità di azoto che si svolgeva nella reazione. Per questo scopo mi sono servito dell'apparecchio Schultze e Tiemann, sostituendo al tubo capillare di svolgimento un tubo di lume molto più ampio e ciò per evitare che il iodio, sublimando, potesse ostruirlo. Mi sono così accertato che, pur variando la quantità e la concentrazione dei sali impiegati, la reazione procede in modo completo.

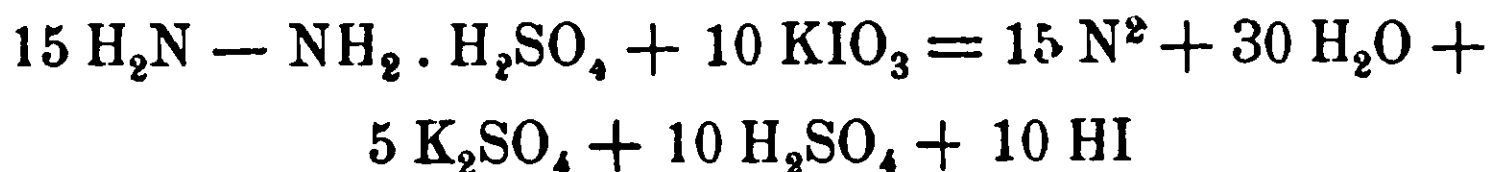
A questo punto si trattava di stabilire la quantità d'idrato che veniva costantemente scomposta da una determinata quantità di sale d'idrazina.

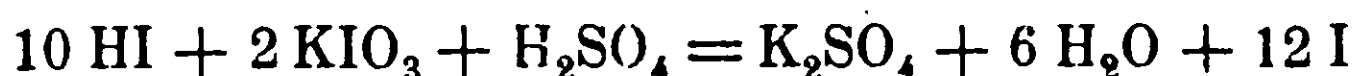
Io mi sono servito di soluzioni titolate di solfato d'idrazina e di iodato potassico, rititolando l'eccesso di quest'ultimo con una soluzione decimonomale d'iposolfito. Il modo di operaro era il seguente: aggiunta ad una data quantità del sale d'idrazina una quantità arbitraria di iodato, scaldava a fuoco diretto fino a che, per eliminazione del iodio, il liquido fosse ritornato perfettamente incoloro, cosa questa che accadeva in pochissimi minuti, allora previa raffreddamento ed acidificazione con acido solforico diluito, rititolava il iodato coll'iposolfito secondo le norme ben note per questo procedimento.

I numerosi saggi operati, e che io per brevità ometto di riportare, mi hanno dimostrato che 15 cc. della soluzione del sale d'idrazina, richiedevano 12 cc. del iodato. E poichè le soluzioni impiegate corrispondevano molecola a molecola, ne veniva di conseguenza che 15 molecole di idrazina ne consumavano 12 di iodato.

La reazione si deve quindi interpretare secondo la seguente equazione:

$$15\,H_2N - NH_2 . H_2SO_4 + 12\,KIO_3 = 15\,N^2 + 36\,H_2O +$$
$$+ 6\,K_2SO_4 + 9\,H_2SO_3 + 12\,I$$

Essa però avviene in due fasi. Nella prima si ha:

$$15\,H_2N - NH_2 \,.\, H_2SO_4 + 10\,KIO_3 = 15\,N^2 + 30\,H_2O + 5\,K_2SO_4 + 10\,H_2SO_4 + 10\,HI$$

In una seconda fase poi l'acido iodidrico reagisce coll'eccesso di iodato ponendo in libertà nnove quantità di iodio :

$$10\,HI + 2\,KIO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 6\,H_2O + 12\,I$$

Che la formula su esposta sia esatta lo si deduce anche dal fatto che allorquando si procede alla rititolazione del iodato senza acidificare, si consuma una quantità di iposolfito, la quale perfettamente corrisponde al iodio che può essere messo in libertà, dal ioduro aggiunto e dal iodato presente, per opera di quelle nove molecole di acido solforico che figurano nell'equazione.

I vantaggi presentati dal metodo da me proposto sono i seguenti: È volumetrico, rapido, sensibile, potendosi usare anche soluzioni centinormali, ed usufruisce nella rititolazione del vantaggio, che hanno tutti i metodi iodometrici, di indicare con esattezza assoluta il fine della reazione.

Oltre che i iodati, anche i bromati reagiscono coll'idrazina, però soltanto a caldo, mentre i clorati non reagiscono affatto.

L'idrazina poi non è il solo prodotto che abbia la proprietà di decomporsi coi su esposti ossidanti, poichè tale comportamento è presentato altresì dall'idrossilammina, dalla fenilidrazina e dalla semicarbazide.

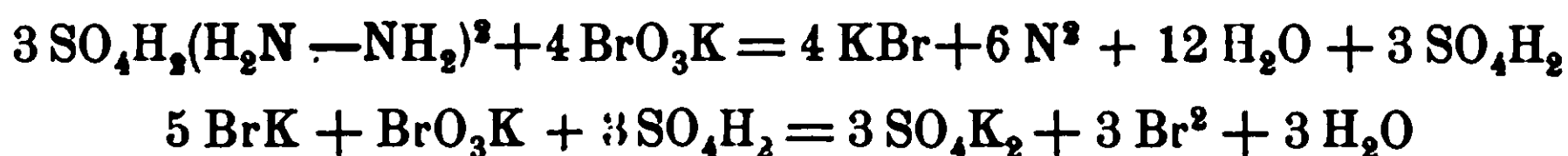
***

Le mie ricerche sull'idrazina erano già completate da tempo ed io attendeva, per pubblicarle, di avere esteso il metodo alle altre sostanze ora nominate.

Peraltro una memoria del prof. Drosioride Vitali " *Di alcune reazioni differenziali tra i clorati, bromati e iodati e di un nuovo metodo di riconoscere gli uni in presenza degli altri* " appresa in questi giorni [1], mi indusse a derogare dalla mia intenzione.

[1] Boll. Chim. Farm., fasc. 7°, aprile 1899.

In questo lavoro il Vitali avendo incidentalmente osservata la reazione, di cui mi occupo nella presente nota, ritiene che essa potrebbe essere espressa dall'equazione:

$$3\,SO_4H_2(H_2N-NH_2)^2+4\,BrO_3K = 4\,KBr+6\,N^2+12\,H_2O+3\,SO_4H_2$$
$$5\,BrK+BrO_3K+3\,SO_4H_2 = 3\,SO_4K_2+3\,Br^2+3\,H_2O$$

I miei risultati analitici peraltro dimostrano evidentemente che l'equazione supposta dal Vitali non rappresenta il vero andamento della reazione.

Poichè è desiderio del prof. Vitali di istituire nuove ricerche sui prodotti risultanti dall'azione dei iodati e bromati sulla fenilidrazina, così io mi limito a riservarmi lo studio di questa reazione in quanto essa possa servire per dosare l'idrossilammina e la semicarbazide.

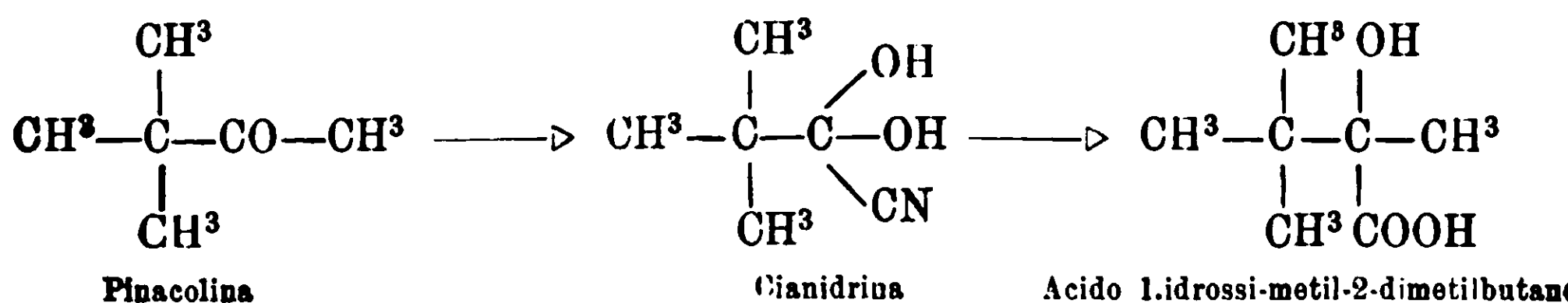
Roma. Laboratorio della Sanità Pubblica, diretto dal prof. B. Gosio — 10 aprile 1899.

Studi sopra alcuni derivati della pinacolina;

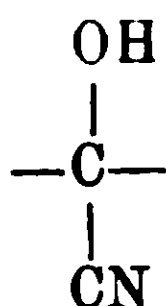
nota II di E. CARLINFANTI.

(Giunta il 21 marzo 1899).

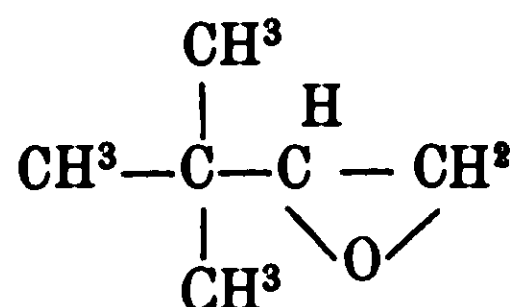
In una prima nota sopra alcuni derivati della pinacolina [1] pubblicata sopra questo giornale, ho dedotto, dalle esperienze riferite, che l'acido cianidrico si addiziona integralmente alla pinacolina, e che la cianidrina ottenuta non è capace all'idrolizzazione di dare l'acido 1.idrossi-metil-2-dimetilbutanoico

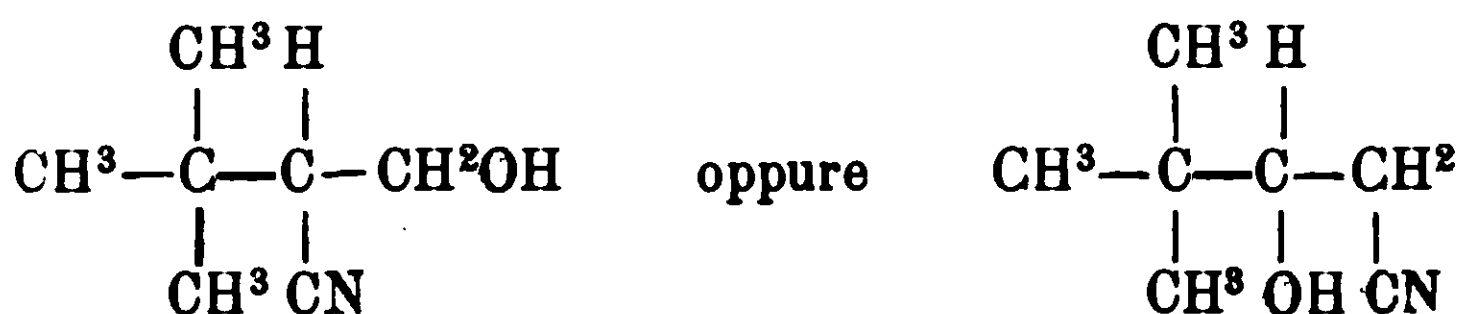
```
       CH³                     CH³  ,OH                   CH³ OH
       |                       |   /                      |   |
CH³—C—CO—CH³  ——▷  CH³—C—C—OH  ——▷  CH³—C—C—CH³
       |                       |   \                      |   |
       CH³                     CH³  `CN                   CH³ COOH
   Pinacolina               Cianidrina          Acido 1.idrossi-metil-2-dimetilbutan[oico]
```

[1] Gazz. Chim. Ital, t. XXVII, parte II, 1897.

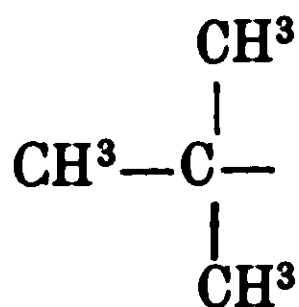
Per azione dell' acqua si elimina di nuovo acido cianidrico e si ripristina la pinacolina. Ciò può spiegarsi ammettendo, che i tre metili attaccati allo stesso atomo di carbonio influiscano sulla reazionabilità del gruppo

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ -C- \\ | \\ CN \end{array}$$

deviandone il comportamento ordinario.

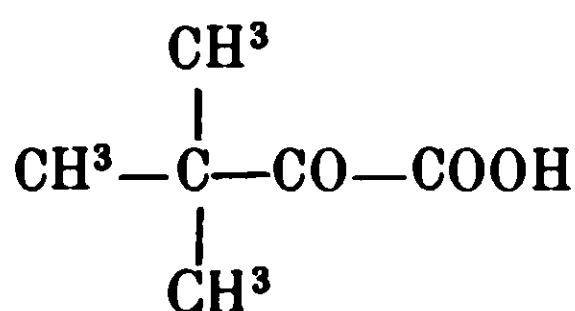
Un'altra ipotesi pure plausibile sarebbe di ammettere, che coll' acido cianidrico la pinacolina agisse sotto la sua forma tautomera,

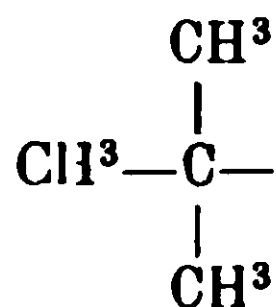
$$\begin{array}{lllll} & CH^3 & & & \\ & | & H & & \\ CH^3- & C & -C & - & CH^2 \\ & | & \diagdown & O & \diagup \\ & CH^3 & & & \end{array}$$

e quindi la costituzione della cianidrina dovrebbe essere rappresentata da uno dei due schemi seguenti:

$$\begin{array}{llll} & CH^3 & H & \\ & | & | & \\ CH^3- & C- & C- & CH^2OH \\ & | & | & \\ & CH^3 & CN & \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{lllll} & CH^3 & H & \\ & | & | & \\ CH^3- & C- & C- & CH^2 \\ & | & | & | \\ & CH^3 & OH & CN \end{array}$$

Per definire la questione e dimostrare nel caso l' influenza del gruppo

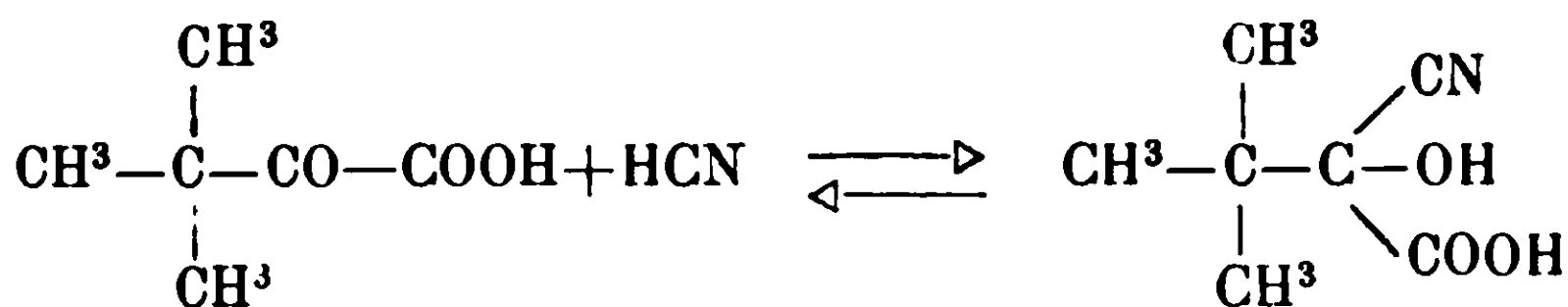
$$\begin{array}{ll} & CH^3 \\ & | \\ CH^3- & C- \\ & | \\ & CH^3 \end{array}$$

sull'andamento della reazione, ho studiato l'azione dell' acido cia-

nidrico sull' acido chetonico ottenuto da Glucksmann [1] per ossidazione a freddo della pinacolina col permanganato di potassio in soluzione alcalina. L' acido chetonico in questione non può essere rappresentato che dallo schema:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3-C-CO-COOH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

e non può reagere in altra forma tautomera, e quindi se il prodotto di addizione dell'acido cianidrico all'idrolisi rigenera l'acido primitivo, resta dimostrata l'influenza del gruppo

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3-C- \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

sull'andamento anormale della reazione.

L'acido chetonico si scioglie nell'acido cianidrico, ed aggiungendo una piccola quantità di acido cloridrico avviene la combinazione, ma questa ha luogo sempre parzialmente, perchè si stabilisce l'equilibrio, per cui si ha una miscela di acido inalterato, di nitrile e di acido cianidrico.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3-C-CO-COOH+HCN \\ | \\ CH^3 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} CH^3 \quad \diagup CN \\ | \\ CH^3-C-C-OH \\ | \quad \diagdown \\ CH^3 \quad COOH \end{array}$$

perciò ho tentata la reazione coll'etere etilico.

Preparazione dell'etere etilico.

Cinque grammi dell' acido chetonico sciolti in 10 cc. di alcool, vengono sottoposti all'azione dell'acido cloridrico gassoso e secco,

[1] Monatschefte für Chem. 10-771.

riscaldando a b. m. e lasciando poi raffreddare in corrente di gas. Dopo 24 ore si distilla l' alcool, ed il residuo trattato con acqua viene estratto con etere.

La soluzione eterea lavata con carbonato sodico e disseccata si distilla, ed il residuo oleoso si sottopone alla distillazione nel vuoto. Distilla tutto alla pressione di 15^{mm} tra $67-68^0$.

Il reddito dell'etere è dell'80 per 100 di acido chetonico.

L'etere etilico ottenuto è un liquido limpido con odore aromatico piccante, la cui densità in rapporto all' acqua è a $0^0 = 0,9716$ a $15^0 = 0,9583$.

All'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,1911 di sostanza fornirono gr. 0,4186 di CO^2 e gr. 0,1508 di H^2O.

Da cui si ricava per 100 parti:

	calcolato per $C^8H^{14}O^3$	trovato
C =	60,75	60,37
H =	8,86	8,92

Azione della fenilidrazina.

Gr. 0,10 di etere etilico si sciolgono in 2 cc. di etere secco, ed al soluto si aggiungono due o tre gocce di fenilidrazina; avviene dapprima un forte riscaldamento, il liquido si fa torbido separando acqua.

Raffreddata e lasciata a se la miscela per qualche tempo separa una sostanza cristallina, che si scioglie aggiungendo etere, si toglie l' eccesso di fenilidrazina con acido cloridrico diluito; quindi la soluzione eterea evaporata a b. m. lascia un residuo cristallino di colore giallo carico.

Si ricristallizza e depura dall'alcool diluito.

La sostanza depurata è di color bianco con splendore porlaceo, cristallizza in belli aghi, che alla luce assumono una colorazione giallastra. Fonde tra $42-43^0$.

All'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,2000 di sostanza fornirono N. cc. 20,3 P. 760^{mm}, t. 23^0.

Da cui si ricava per 100 parti:

	calcolato per $C^{14}H^{20}O^2N^2$	trovato
N =	11,29	11,44

Azione dell'acido cianidrico sull'etere etilico dell'acido chetonico.

Si mescolano insieme nei rapporti molecolari quantità di etere etilico dell'acido chetonico e di cianuro di potassio in una boccia a tappo smerigliato, ed in questa, tenuta a 0°, si fa cadere a goccia a goccia per mezzo di un imbuto a rubinetto la quantità teorica di acido cloridrico concentrato, agitando continuamente la miscela fino a completa reazione. Si lascia a se agitando spesso per 24 ore. Si tratta la miscela con acqua fino a sciogliere il cloruro di potassio e si agita il tutto con etere; si lava l'etere con carbonato sodico in soluzione diluitissima, quindi con acqua fino a reazione neutra, si secca con cloruro di calcio, e dopo filtrato si distilla l'etere, ed il residuo poi frazionatamente nel vuoto.

In una preparazione in cui si adoperarono gr. 31,50 di etere, gr. 14 di cianuro di potassio e cc. 18 di acido cloridrico (D. 1,18) si ottenne il seguente risultato : gr. 28,8 di liquido limpido con odore aromatico leggermente nitrilico bollente tra 119-121° alla pressione di 15^{mm}.

Il reddito dell' etere cianidrico è stato del 75 per 100 di etere chetonico.

Densità in rapporto all'acqua a 0° = 1,0462 a 15° = 1,333.

All'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,2437 di sostanza fornirono gr. 0,5239 di CO^2 e gr. 0,1832 di H^2O.

Gr. 0,3004 di sostanza fornirono N = cc. 19,9 P. 759^{mm}, t. 19°.

Da cui si ricava per 100 parti :

	calcolato per $C^9H^{15}O^3N$	trovato
C =	58,37	58,62
H =	8,10	8,35
N =	7,56	7,60

Idratazione della cianidrina colla soluzione acquosa di potassa.

A 5 gr. di cianidrina posti in un piccolo palloncino fu aggiunto un leggero eccesso di soluzione acquosa di potassa (10 per 100) ed il liquido fatto bollire in apparecchio a ricadere, i prodotti am-

moniacali erano raccolti sopra una soluzione titolata di acido cloridrico.

Dopo 24 ore di lenta ebollizione erano stati raccolti gr. 0,425 di ammoniaca (teorico 0,46).

Il liquido alcalino venne soprassaturato con acido cloridrico ed estratto con etere. Il soluto etereo separato dal liquido acquoso ed opportunamente lavato, lasciò coll' evaporazione un residuo bianco cristallino, che essiccato nel vuoto su acido solforico fonde tra 88-90°.

All'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,2089 di sostanza fornirono gr. 0,4224 di CO^2 e gr. 0,1521 di acqua.

Da cui si ricava per 100 parti:

	calcolato per $C^6H^{10}O^3$	trovato
C =	55,37	55,14
H =	7,71	8,08

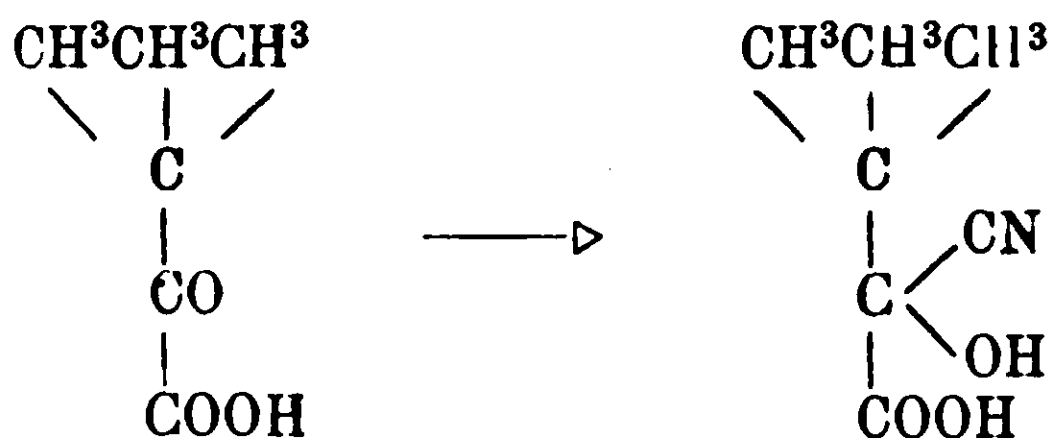
Il fenilidrazone ottenuto coll'acido libero ha il punto di fusione 156-158° che all'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,2758 di sostanza dette N = cc. 30,8 P. 770,5^{mm} t. 17°.

Da cui si ricava per 100 parti:

	calcolato per $C^{12}H^{16}O^2N^2$	trovato
N =	12,72	13,13

Colle esperienze su descritte si dimostrata che a somiglianza della pinacolina, l'acido chetonico da essa derivante per ossidazione, addiziona l'acido cianidrico.

```
CH³CH³CH³                    CH³CH³CH³
  \  |  /                      \  |  /
     C                            C
     |          ——————>           |  ,CN
     CO                           C<
     |                            |  `OH
    COOH                         COOH
```

e che nell'idrolizzazione si stacca nuovamente e ripristina il composto primitivo.

Roma. Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Febbraio 1899.

Sopra alcuni nitroderivati;

nota preliminare di A. ANGELI.

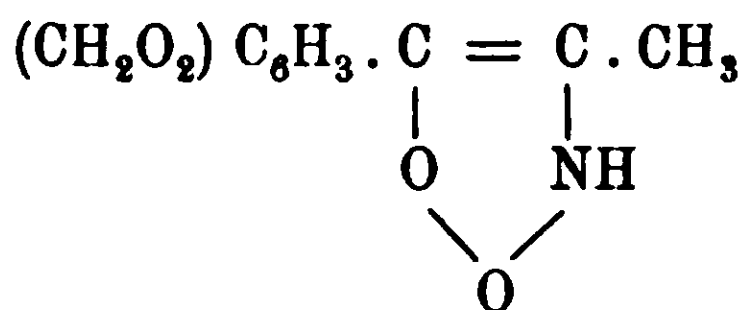
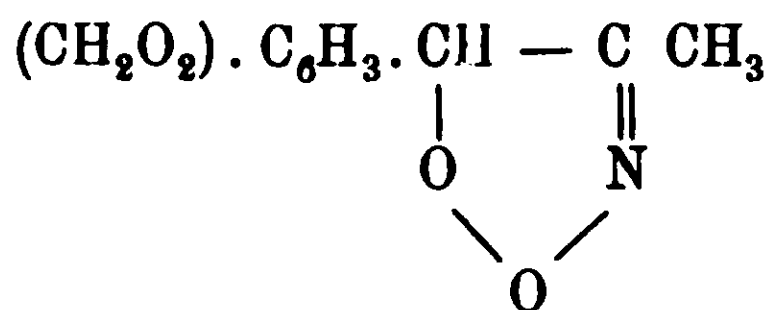
Alcuni anni or sono, per azione degli alcali sopra il nitrosito dell'isosafrolo io aveva ottenuto un composto al quale con grande probabilità spetta la struttura:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH = C(NO_2) . CH_3 .$$

Altre formolo, quali p. e.:

```
(CH2O2) C6H3 . C  =  C . CH3
               |     |
               O     NH
                \   /
                  O
```

oppure l'altra:

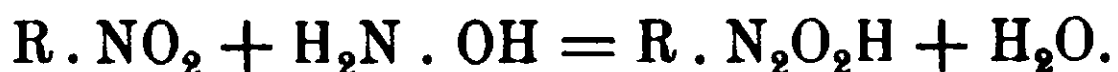
```
(CH2O2) . C6H3 . CH — C  CH3
                 |    ||
                 O    N
                  \  /
                   O
```

non mi sembrano da accettarsi; la seconda è da escludersi perchè la sostanza scolora immediatamente il permanganato.

Il suo comportamento è del tutto rassomigliante a quello dei derivati analoghi ottenuti da Priebs e da Erdmann.

Per azione degli alcali, in soluzione acquosa ed a caldo, fornisce piperonalio; il liquido alcalino dà la reazione del nitroetano. La sostanza si scioglie invece negli alcali quando prima venga trattata con una piccola quantità di alcool.

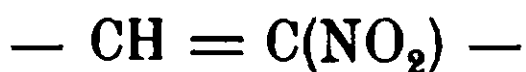
Io ho sottoposto perciò ad un nuovo esame questo composto,

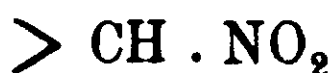
anche per vedere meglio come esso si comportava rispetto all'idrossilammina. A suo tempo io ho fatto vedere che anche i veri nitroderivati, in modo poco diverso dei chetoni e delle aldeidi, reagiscono con l'idrossilammina secondo l'eguaglianza:

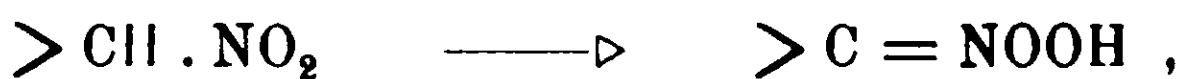
$$R.NO_2 + H_2N.OH = R.N_2O_2H + H_2O.$$

Secondo la formola prima accennata, anche il composto da me studiato si dovrebbe riguardare come un vero nitroderivato e perciò era da aspettarsi che dovesse reagire con l'idrossilammina.

L'esperienza ha dato invece risultato negativo ed ho potuto notare che il nitroderivato è in grado di fornire per conto proprio sali con gli alcali. Versando infatti sopra il composto che è fortemente colorato in *giallo* una piccola quantità di alcool e quindi un po' di potassa, esso si scioglie facilmente in un liquido *incoloro.* Diluendo con molta acqua nulla precipita ed il liquido si mantiene sempre privo di colore. Se ora si acidifica con qualche goccia di acido acetico si ottiene un precipitato bianco; aggiungendo un po' di alcool il liquido limpido si colora intensamente in rosso per azione del cloruro ferrico; col tempo però il precipitato assume un colore giallo sempre più marcato, con cloruro ferrico dà la colorazione rossa sempre meno intensa e dopo qualche minuto ridiventa il composto primitivo che fonde a 98° e che non si colora con cloruro ferrico.

Questo risultato interessante dimostra che probabilmente anche i nitroderivati della forma

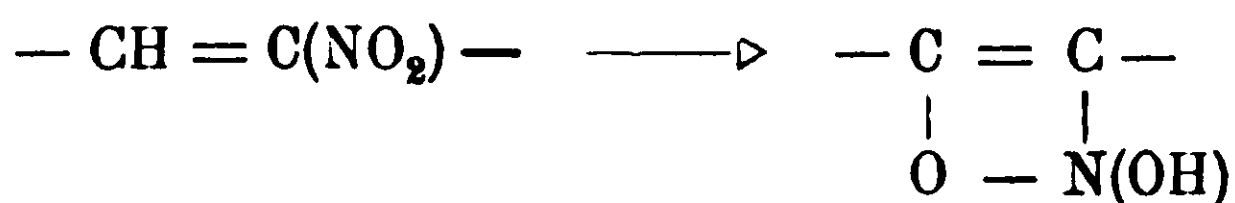
$$- CH = C(NO_2) -$$

sono in grado di dare sali, precisamente come fanno i composti contenenti il gruppo

$$> CH.NO_2$$

Riguardo a questi ultimi Hantzsch ha dimostrato che per azione degli alcali si trasformano nella forma tautomera

$$> CH.NO_2 \longrightarrow > C = NOOH\ ,$$

dalla quale appunto derivano i sali.

Ora, nel caso da me studiato, non si può ammettere lo stesso giacchè il carbonio cui è unito il residuo nitrico, non ha atomi di idrogeno.

Escludendo l'ipotesi, poco probabile, che si tratti di composti di addizione è necessario ammettere che prenda parte alla trasformazione un idrogeno unito ad uno degli atomi di carbonio vicini, e supponendo che il gruppo metilico si mantenga inalterato, probabilmente secondo lo schema:

$$-CH=C(NO_2)- \longrightarrow \begin{array}{c} -C=C- \\ |\quad\;\; | \\ O-N(OH) \end{array}$$

Comunico con tutto riserbo questa nota preliminare alla quale fra poco farò seguire uno studio più esteso.

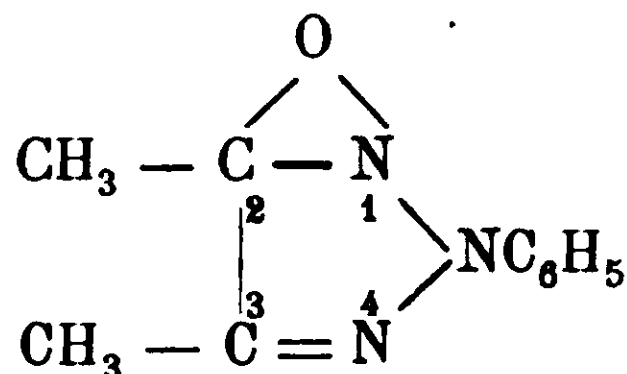
Palermo, 5 Aprile 1899.

Ossidazione delle idrazossime;

nota II di GIACOMO PONZIO.

(Giunta il 3 gennaro 1899).

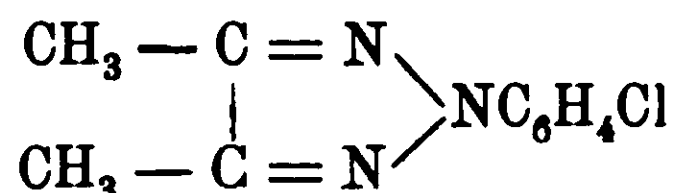
Nella mia prima nota sull'ossidazione delle idrazossime ([1]) mi sono occupato del comportamento del 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossipirro-1,4-diazolo

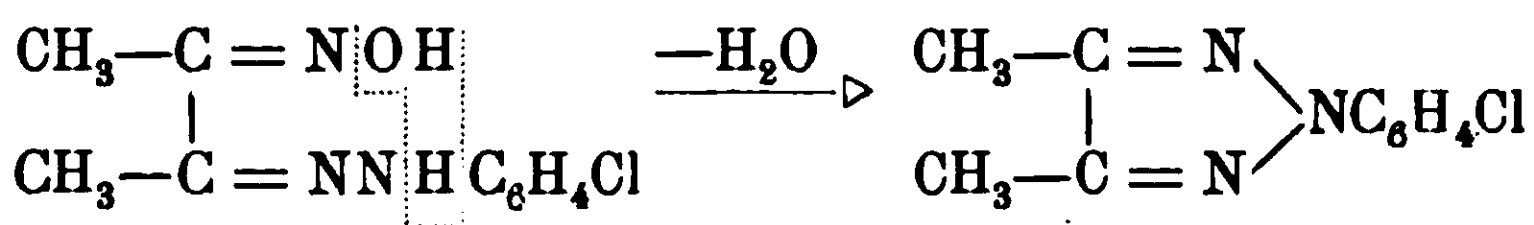
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\;\; O \\ \qquad\quad\;\; / \quad \backslash \\ CH_3-\overset{}{C}_2-N_1 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad \backslash \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad\;\; >NC_6H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad / \\ CH_3-C_3=N_4 \end{array}$$

verso gli idracidi ed ho descritto i composti alogenici che si ottengono nei vari casi, avvertendo pure come dalle numerose com-

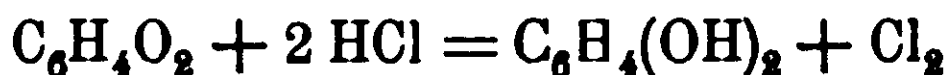
([1]) Gazz. Chim. **28**, I, 173, (1898).

bustioni di detti corpi, fatte tanto con ossido di rame che con cromato di piombo, non avessi potuto ottenere numeri fra loro concordanti. Basandomi sulle determinazioni d'alogeno e più che altro sul comportamento chimico, ritenni allora che detti composti contenessero una molecola di idracido in più del dimetilfenilosotriazolo; e supposi che l'atomo di cloro fosse legato o ad un atomo di carbonio ovvero ad uno di azoto del nucleo azolico.

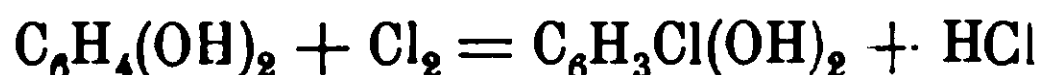
Rendo ora conto di ulteriori esperienze le quali mi permisero di stabilire la costituzione di tali sostanze: esse non sono altro che i derivati paraalogenici, non ancora conosciuti, del dimetilfenilosotriazolo e che perciò contengono l'alogeno nel nucleo benzinico e due atomi di idrogeno in meno di quanto avevo in principio ammesso:

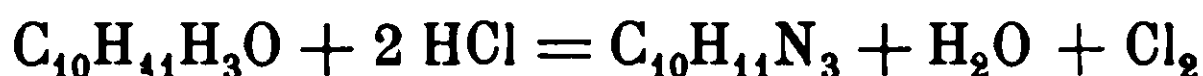
$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N \diagdown \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; NC_6H_4Cl \\ CH_3 - C = N \diagup \end{array}$$

Oltre che per azione degli idracidi sulla mia base, ho trovato che essi si formano anche per azione diretta degli alogeni sull'osotriazolo e per eliminazione di una molecola d'acqua dalle idrazossime parasostituite, che si ottengono trattando la monossima del diacetile (o isonitrosometiletilchetone) colle corrispondenti fenilidrazine paraalogenate;

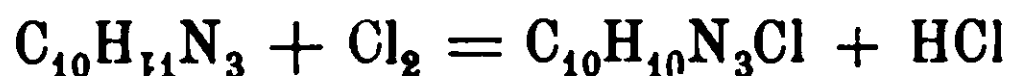
$$\begin{array}{l} CH_3—C = NOH \\ \quad\quad\; | \\ CH_3—C = NNHC_6H_4Cl \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH_3—C = N \diagdown \\ \quad\quad\; | \quad\quad\quad\; NC_6H_4Cl \\ CH_3—C = N \diagup \end{array}$$

I fatti ora enunciati mi permettono di conchiudere che il meccanismo della reazione che avviene fra il 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossipirro-1,4-diazolo e gli idracidi è lo stesso che fra il chinone e gli acidi cloridrico e bromidrico. Infatti Clark [1] ha provato che quando il chinone si trasforma in cloroidrochinone per azione dell'acido cloridrico, la reazione va in due tempi: prima il chinone si riduce in idrochinone

$$C_6H_4O_2 + 2\,HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$$

(1) Am. Chem. Journ. 14, 570, (1892).

che poi reagendo col cloro messo in libertà forma cloroidrochinone:

$$C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$$

Nel mio caso il 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo si riduce cogli idracidi dapprima in dimetilfenilosotriazolo (la cui presenza potei sempre constatare):

$$C_{10}H_{11}H_3O + 2\,HCl = C_{10}H_{11}N_3 + H_2O + Cl_2$$

il quale poi reagisce coll'alogeno e si trasforma nel derivato parasostituito:

$$C_{10}H_{11}N_3 + Cl_2 = C_{10}H_{10}N_3Cl + HCl$$

Però mentre pel chinone la reazione si compie già a freddo e solo cogli acidi cloridrico e bromidrico, in soluzione eterea, nel mio caso essa avviene a 150^0 ed anehe coll'acido iodidrico.

I composti che ottengo cioè il cloro-, bromo-, iodiodimetilfenilosotriazolo si comportano in modo molto interessante coll'acido nitrico. Infatti il iododerivato perde il iodio già a freddo dando il dimetil-p-nitrofenilosotriazolo, mentre il cloro- e il bromoderivato a freddo son capaci di nitrarsi e solo se la nitrazione si fa a caldo, perdono l'alogeno per dare egualmente il dimetil-p-nitrofenilosotriazolo.

Diacetil-p-cloroidrazossima — $CH_3 . (NOH) . C(N_2HC_6H_4Cl) . CH_3$— Si forma mescolando quantità equimolecolari di isonitrosometiletilchetone $CH_3 . CO . C(NOH) . CH_3$ e di p-clorofenilidrazina $H_2N . NHC_6H_4Cl$ sciolti in alcool e si presenta in aghi giallognoli fusibili a 180-81^0.

Gr. 0,2765 di sostanza fornirono gr. 0,1751 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{10}H_{12}N_3OCl$
Cloro	15,66	15,74

È poco solubile a freddo in alcool, ligroina e cloroformio, solu-

bile nell'etere. Non dà la reazione di Pechmann, con acido solforico e cloruro ferrico (¹).

Dimetil-p-clorofenilosotriazolo — $(CH_3)_2 . (C_2N_3) . C_6H_4Cl$ — Si ottiene scaldando leggermente il dimetilfenilosotriazolo colla quantità teorica di cloro sciolto in acqua ed è identico con quello che risulta dal 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo per azione dell'acido cloridrico a 150°.

Per stabilire la posizione del cloro l'ho anche preparato dalla diacetil-p-cloroidrazossima trattandone la soluzione cloroformica con pentacloruro di fosforo, secondo il metodo usato da Pechmann (²) per trasformare la diacetilidrazossima in dimetilfenilosotriazolo, e purificando poi il prodotto della reazione mediante cristallizzazione dall'alcool e decolorazione con carbone animale.

Gr. 0,1765 di sostanza fornirono gr. 0,1222 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{10}H_{10}N_3Cl$
Cloro	17,12	17,10

Con acido nitrico ordinario dà il *dimetilnitroclorofenilosotriazolo*:

$$(CH_3)_2 . (C_2N_3) . C_6H_3 \begin{matrix} / Cl \\ \backslash NO_2 \end{matrix}$$ fusibile a 116°; e con acido cromico l'*acido metil-p-clorofenilosotriazolcarbonico*: $CH_3.CO_2H.(C_2N_3)\ C_6H_4Cl$ fusibile a 240-42°; tutti e due questi corpi furon descritti nella mia memoria avanti citata.

Stabilita la posizione dell'alogeno nel dimetilclorofenilosotriazolo ho pensato di determinare anche la posizione del gruppo NO_2 del mononitroderivato del dimetilfenilosotriazolo, fusibile a 227°, che si ottiene per azione dell'acido nitrico sia dall'osotriazolo, che dai suoi derivati alogenici, nelle condizioni già accennate. A tal uopo ridussi dapprima il nitroderivato $(CH_3)_2 . (C_2N_3) . C_6H_4(NO_2)$, sospeso in alcool, con zinco ed acido cloridrico nello stesso amidoderivato $(CH_3)_2 . (C_2N_3) . C_6H_4 . NH_2$ che avevo già ottenuto dal 2,3-dimetil-nitrofenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo $(CH_3)_2.(C_2N_3O).C_6H_4$.

(¹) Berichte **21**, 2994 (1888).
(²) Berichte **21**, 2759, (1888).

NO_2; sostituendo poi il gruppo amidico col cloro, mediante cloruro ramoso e nitrito sodico, ebbe il dimetil-p-clorofenilosotriazolo e conchiusi che il gruppo NO_2 è in posizione para.

Diacetil-o-cloroidrazossima — $CH_3 . C(NOH) . C(N_2HC_6H_4Cl) . CH_3$ [1] — Si ottiene nel modo solito dall'isonitrosometiletilchetone e o-clorofenilidrazina [2] e cristallizza dal cloroformio in aghi appiattiti quasi bianchi, fusibili a 189°.

Gr. 0,1268 di sostanza fornirono gr. 0,0817 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	cal. per $C_{10}H_{12}N_3OCl$
Cloro	15,93	15,74

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool, cloroformio e benzina, solubile nell'etere anche a freddo; quasi insolubile invece nella ligroina. Dà la reazione di Pechmann.

Diacetil-p-bromoidrazossima — $CH_3 . C(NOH) . C(N_2HC_6H_4Br) . CH_3$ — Si ottiene dall'isonitrosometiletilchetone e p-bromofenilidrazina e cristallizza dall'alcool in aghetti gialli splendenti fusibili a 195-96°.

Gr. 0,2241 di sostanza fornirono gr. 0,1581 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{10}H_{12}N_3OBr$
Bromo	30,01	29,62

[1] Questo composto l'ho preparato allo scopo di trasformarlo in dimetil-o-clorofenilosotriazolo e vedere se il nitroderivato di quest'ultimo è identico con quello del dimetil-p-clorofenilosotriazolo. Però non ebbi i risultati che mi aspettavo nè facendo agire il pentacloruro di fosforo sulla diacetil-o-cloroidrazossima (con che ottenni soltanto resine), nè trattandone con carbonato sodico, secondo il metodo di Pechmann (Annalen **262**, 277, (1891)) l'*acetilderivato* $CH_3 . C(NO . C_2H_3O) . C(N_2HC_6H_4Cl) . CH_3$. Questo si forma per azione dell'anidride acetica, cristallizza dall'alcool in aghi giallognoli fusibili a 110-111° (calcolato per $C_{12}H_{14}N_3O_2Cl$, N = 15,70, trovato 15,84 p. %) e scaldato con carbonato sodico si saponifica e ridà la diacetil-o-cloroidrazossima.

[2] La o-clorofenilidrazina fu preparata col metodo di Hewitt (Chem. Soc. **59**, 209, (1891)) e non è liquida, ma si fonde, conforme ai dati di Willgerodt (Berichte **24**, 1660, (1891)), a 47°.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool, cloroformio e ligroina. Dà la reazione di Pechmann.

Dimetil-p-bromofenilosotriazolo — $(CH_3)_2 . (C_2N_3) . C_6H_4Br$ — Oltre che per azione del bromo sul dimetilfenilosotriazolo e dell' acido bromidrico sul 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo, esso si forma anche per azione del pentacloruro di fosforo sulla diacetil-p-bromoidrazossima. Si ottiene dal prodotto della reazione mediante estrazione con alcool e decolorazione con carbone animale.

Perfettamente puro esso si fonde un po' più alto di quanto ho detto nella mia memoria più volte citata, cioè a 154-55°.

Gr. 0, 1414 di sostanza fornirono gr. 0,1062 di bromuro d'argento,

Cioè su cento parti :

	trovato	cal. per $C_{10}H_{10}N_3Br$
Bromo	31,95	31,73

Sciogliendolo a freddo in acido nitrico fumante (d = 1,52) esso si trasforma in *dimetilbromonitrofenilosotriazolo* $(CH_3)_2 . (C_2N_3) . C_6H_3\langle^{Br}_{NO_2}$ fusibile a 119-20° e che cristallizza dall' alcool in splendidi aghi appiattiti appena giallognoli, solubili anche a freddo nel cloroformio e nell'etere.

Gr. 0,1279 di sostanza fornirono c. c. 21 di azoto (H_0 = 741,29, t = 16°), ossia gr. 0,024030.

Cioè su cento parti :

	trovato	calc. per $C_{10}H_9N_4BrO_2$
Azoto	18,78	18,85

Facendo bollire questo bromonitroderivato ovvero anche il dimetil-p-bromofenilosotriazolo con acido nitrico ordinario si ottiene il dimetil-p-nitrofenilosotriazolo fusibile a 227°.

Dimetil-p-iodofenilosotriazolo — $(CH_3)_2 . (C_2N_3) . C_6H_4I$ — Si forma non solo per azione dell'acido iodidrico in tubo chiuso a 150° sul 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo, ma anche per azione

del iodio sul dimetilfenilosotriazolo. Infatti scaldando quest'ultimo colla quantità teorica di iodio e con un po' d'acqua per 8 ore a 150° in tubo chiuso, essi si trasforma quasi completamente nel suo iododerivato, che si fonde a 142-43° ed in cui il iodio per analogia cogli altri alogenoderivati del dimetilfenilosotriazolo sarà nella posizione para.

Gr. 0,1613 di sostanza fornirono gr. 0,1267 di ioduro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{10}H_{10}N_3I$
Iodio	42,44	42,44

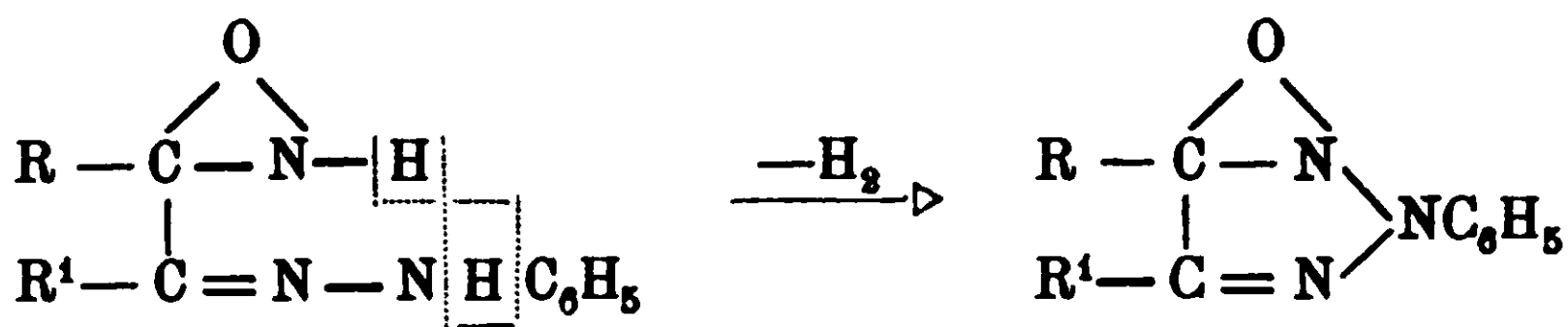
Torino. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Febbraio 1899.

Ossidazione delle idrazossime;

nota III di GIACOMO PONZIO.

(Giunta il 16 marzo 1899).

Nella prima parte di questo lavoro [1] ho detto che l'ossidazione delle idrazossime secondo la reazione:

```
        O                                          O
       / \                                        / \
R  —  C — N — H                  —H₂        R — C — N
      |                        ———————▷          |      \
R¹ —  C = N — N  H  C₆H₅                         |       NC₆H₅
                                            R¹— C = N /
```

è di indole generale; infatti ora l'ho estesa all'omologo inferiore della diacetilidrazossima, cioè alla metilgliossalidrazossima, ottenendo composti analoghi a quelli descritti.

(1) Gazz. Chim. 28, I, 178, 1898.

3-METIL-n-FENIL-1,2-OSSI-PIRRO-1,4-DIAZOLO

```
          O
         / \
  H  —  C — N
        |2  1 \
        |      >NC6H5
        |3  4 /
  CH3 — C = N
```

Si prepara facendo agire l'ossido di mercurio giallo sulla metilgliossalidrazossima ed estraendo poi il prodotto della reazione con acqua nel modo che ho già descritto (loc. cit.).

Purificato mediante cristallizzazione dagli eteri di petrolio (bollenti fra 80° e 110°) e decolorazione con carbone animale, rappresenta circa il 60 p. $^0/_0$ dell'idrazossima impiegata e forma grossi prismi, leggermente giallognoli, fusibili a 67-67°,5.

I. Gr. 0,2543 di sostanza fornirono gr. 0,1196 di acqua e gr. 0,5735 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,1892 di sostanza fornirono c.c. 39,5 di azoto ($H_0 = 749,04$, $t = 15^0$) ossia gr. 0,045849.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_9H_9N_3O$
	I.	II.	
Carbonio	61,53	—	61,71
Idrogeno	5,22	—	5,14
Azoto	—	24,23	24,00

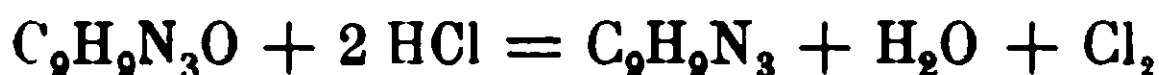
A caldo è un po' solubile nell' acqua e discretamente nella ligroina; è invoce solubile a freddo in tutti gli altri solventi organici ordinari. Si scioglie pure facilmente negli acidi minerali e riprecipita inalterato per l'aggiunta di un alcali. Non è volatile col vapore, nè capace di bollire senza decomporsi. Sciolto in etere anidro e trattato con una corrente di acido cloridrico gassoso secco non fornisce alcun cloridrato, ma in parte si trasforma in metilclorofenilosotriazolo $H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_4Cl$, fusibile a 45-46° e che si può separare, per distillazione in corrente di vapore, dalla base inalterata.

Gr. 0,1600 di sostanza fornirono c.c. 29,7 di azoto (H_0 = 748,16, t = 14°) ossia gr. 0,034525.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_8N_3Cl$
Azoto	21,57	21,70

La trasformazione invece è completa scaldando a 150°; ed anche in questo caso, come ho dimostrato per l'omologo superiore [1] avviene una reazione analoga a quella colla quale il chinone si trasforma, per azione dell' acido cloridrico, in cloroidrochinone [2]; cioè il 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo è dapprima ridotto a metilfenilosotriazofo:

$$C_9H_9N_3O + 2\,HCl = C_9H_9N_3 + H_2O + Cl_2$$

il quale poi viene clorurato:

$$C_9H_9N_3 + Cl_2 = C_9H_8N_3Cl + HCl$$

Coll'acido iodidrico nelle stesse condizioni si forma invece quasi esclusivamente metilfenilosotriazolo e pochissimo iododerivato.

Il 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo sciolto in acido cloridrico concentrato e trattato con zinco in granuli si riduce facilmente in *metilfenilosotriazolo* $H \,.\, CH_3 \,.\, (C_2N_3) \,.\, C_6H_5$, il quale si separa man mano che si forma. Completata la reazione basta estrarre con etere per avere l'osotriazolo perfettamente incoloro e bollente alla temperatura costante di 251° (H_0 = 744,2).

I. Gr. 0,2138 di sostanza fornirono gr. 0,1155 di acqua e gr. 0,5343 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,1727 di sostanza fornirono c.c. 40,5 di azoto (H_0=731,06, t = 16°), ossia gr. 0,045690.

Cioè su cento parti :

(1) Vedi la memoria precedente.

(2) Am. Chem. Journ. 14, 570, (1892).

	trovato		calcolato per $C_9H_9N_3$
	I.	II.	
Carbonio	68,14	—	67,92
Idrogeno	6,00	—	5,66
Azoto	—	26,45	26,41

Pechmann aveva dato come punto di ebollizione 242° [1]: parendomi molto grande la differenza col punto di ebollizione da me trovato ho ripetuto la preparazione del metilfenilosotriazolo facendo agire il carbonato sodico sull' acetilderivato della metilgliossalidrazossima, e, seguendo esattamente il procedimento di Pechmann (loc. cit.), anche nella purificazione con permanganato ottenni un prodotto incoloro, bollente a 242° alla pressione ordinaria, ma che si altera col tempo colorandosi in giallo: la differenza nel punto di ebollizione è dunque dovuta soltanto ad impurezze che non si trovano nel mio composto il quale si mantiene sempre scolorato.

Per preparare il metilfenilosotriazolo conviene dunque impiegare il mio metodo sovraindicato invece di quello di Pechmann, anzi non è nemmeno necessario di avere il 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo puro: basta trattare la metilgliossalidrazossima con ossido di mercurio in soluzione cloroformica, eliminare il solvente, estrarre con acqua bollente il 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo, aggiuugere alla soluzione acquosa acido cloridrico e zinco e distillare col vapore, il quale trasporta soltanto il metilfenilosotriazolo perfettamente incoloro, che si può poi estrarre con etere.

3-metil-nitrofenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo — H . CH_3 . (C_2N_3O) . $C_6H_4(NO_2)$ — Si forma sciogliendo a freddo il 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo in acido nitrico concentrato (d = 1,52) e cristallizza dall'alcool in aghi gialli splendenti, fusibili a 136°.

Gr. 0,1527 di sostanza fornirono c.c. 33 di azoto (H_0 = 753,15, t = 15°), ossia gr. 0,038518.

[1] Annalen 262, 280 (1891).

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8N_4O_3$
Azoto	25,22	25,45

È poco solubile, anche a caldo, in etere e ligroina, solubile invece nel cloroformio. Ridotto con zinco ed acido cloridrico in soluzione alcoolica si trasforma nell'amidometilfenilosotriazolo, fusibile a 68-69° che sarà descritto più sotto.

Faccio seguire la descrizione di alcuni derivati del metilfenilosotriazolo, che dovetti preparare per confrontarli coi composti ottenuti nelle esperienze sopra riferite.

Mononitrometilfenilosotriazolo — $H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_4(NO_2)$ — Si ottiene trattando il metilfenilosotriazolo, con acido nitrico concentrato ($d = 1,5$) e cristallizza dall' alcool, dove è abbastanza solubile a caldo e poco a freddo, in fini aghi giallognoli fusibili a 133-34°.

I. Gr. 0,2300 di sostanza fornirono gr. 0,4478 di anidride carbonica e gr. 0,0878 di acqua.

II. Gr. 0,2402 di sostanza fornirono c.c. 58 di azoto ($H_0 = 740,05$, $t = 15°$), ossia gr. 0,066506.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_8N_4O_2$
	I.	II.	
Carbonio	53,09	—	52,94
Idrogeno	4,20	—	3,92
Azoto	—	27,68	27,45

È solubile anche a freddo in benzina e cloroformio, poco nella ligroina.

Se l'osotriazolo da cui si parte non è perfettamente puro, la nitrazione non procede bene.

Amidometilfenilosotriazolo — H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_4 (NH_2) — Si prepara riducendo il mononitrometilfenilosotriazolo in soluzione alcoolica con zinco ed acido cloridrico e cristallina dall'alcool acquoso in aghi quasi incolori fusibili a 69^0. Come ho già detto è identico con quello che si ottiene per riduzione del nitroderivato del 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo.

Gr. 0,1442 di sostanza fornirono c. c. 41 di azoto (H_0 = 728,06, t = 15^0), ossia gr. 0,046244.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{10}N_4$
Azoto	32,07	32,19

È un po' solubile nell'acqua, molto in tutti gli altri solventi organici, eccetto gli eteri di petrolio.

Mediante la reazione di Sandmeyer lo si può facilmente trasformare in:

Metilclorofenilosotriazolo — H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_4Cl — Ho già detto che questo composto si forma dal 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo sciogliendolo in etere e facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso; però è più conveniente operare con acido cloridrico in soluzione concentrata (d = 1,20) e scaldare in tubo chiuso a 150^0 per 3 ore, poichè in queste condizioni la trasformazione è completa.

Il metilclorofenilosotriazolo cristallizza dall'alcool in fini e lunghi aghi splendenti fusibili a 45,5-46^0, bolle a 272^0 (H^0 = 729^{mm}); è volatile col vapore, insolubile nell'acqua e solubile anche a freddo negli ordinari solventi organici.

Le numerose combustioni di questa sostanza fatte con tutte le precauzioni possibili non diedero risultati concordanti; invece le determinazioni di cloro e d'azoto fornirono numeri che corrispondono alla formola di un clorometilfenilosotriazolo, la quale è confermata dalla densità di vapore, determinata col metodo di Meyer, nel vapore di difenilamina.

I. Gr. 0,1736 di sostanza fornirono c.c. 32,9 di azoto (H_0 = 753,03, t = 17^0), ossia gr. 0,038089.

II. Gr. 0,1938 di sostanza fornirono gr. 0,1405 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_9H_8N_3Cl$
Azoto	21,94	—	21,70
Cloro	—	17,98	18,34

sostanza	densità	peso molecolare trovato	peso molecolare calc. per $C_9H_8N_3Cl$
gr. 0,0801	7,04	203,2	193,5

Non mi è riuscita la preparazione diretta dalla p-cloroidrazossima del metilgliossal ([1]) con pentacloruro di fosforo, secondo il metodo di Pechmann ([2]); però siccome il mio cloroderivato si forma anche dal metilamidofenilosotriazolo H . CH_3 . (C_2N_3) . $C_6H_4(NH_2)$, mediante cloruro ramoso e nitrito sodico, così si deve ammettere che il cloro si trovi allo stesso posto dei gruppi NH_2 ed NO_2 dell'amido- e nitroderivato, e quindi anche, per analogia a quanto ho dimostrato nel caso del dimetilfenilosotriazolo, nel nucleo benzinico.

Il metilclorofenilosotriazolo non è ossidato dall'acido cromico in soluzione acetica, nè ridotto (per riscaldamento in apparecchio a ricadere) con acido iodidrico e fosforo rosso; scaldato invece in tubo chiuso per 3 ore a 150° con acido cloridrico diluito e colla quantità teorica di bicromato potassico necessaria per svolgere due atomi di cloro, si trasforma in *biclorometilfenilosotriazolo* $C_9H_7N_3Cl_2$

([1]) La *metilgliossal-p-cloroidrazossima*, H . C(NOH) . C(N$_2$HC$_6$H$_4$Cl) . CH_3, si forma mescolando quantità equimolecolari di isonitrosoacetone CH_3 . CO . CH(NOH) e di p-clorofenilidrazina H_2N . NHC_6H_4Cl, in soluzione alcoolica e scaldando leggermente. Cristallizza dall'alcool in aghi giallognoli fusibili a 165-66° ed è solubile a freddo in etere, poco solubile invece nella ligroina e nel cloroformio.

Gr. 0,1543 di sostanza fornirono gr. 0,1036 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{10}N_3OCl$
Cloro	16,62	16,78

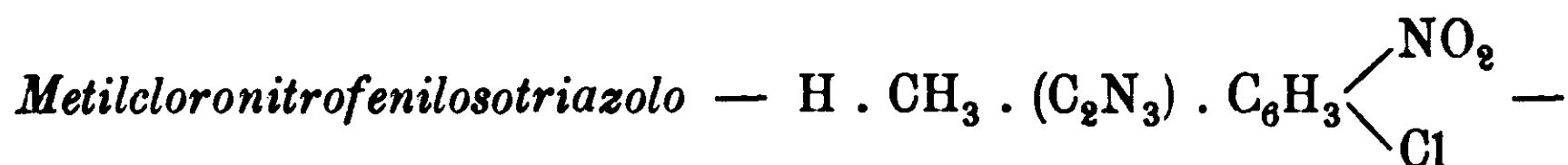
([2]) Berichte 21, 2759, (1888).

che cristallizza dall'alcool in lunghi aghi splendenti e si fonde a 117-18°.

Gr. 0,1400 di sostanza fornirono gr. 0,1742 di clororo d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7N_3Cl_2$
Cloro	30,82	31,14

Questo stesso bicloroderivato si trasforma, invece del monoclorocomposto, agitando colla soluzione acquosa di una sola molecola di cloro l'osotriazolo, il quale rimane perciò in parte inalterato.

Metilcloronitrofenilosotriazolo — $H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Cl\end{cases}$ — Si ottiene scaldando leggermente con acido nitrico commerciale il metilclorofenilosotriazolo. Cristallizza dall'alcool in splendidi aghi appena giallognoli, fusibili a 161-62^0 ed è poco solubili a freddo in alcool, ligroina ed etere, solubile nel cloroformio.

Gr. 0,1625 di sostanza fornirono gr. 0,0975 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7N_4ClO_2$
Cloro	14,83	14,88

Scaldato con acido nitrico commerciale (d = 1,37) per un'ora a 159^0 in tubo chiuso resta quasi tutto inalterato, mentre in tali condizioni il suo omologo superiore (il dimetilcloronitrofenilosotriazolo, di cui mi sono già occupato ([1])) perde completamente il cloro e dà dimetilnitrofenilosotriazolo.

Metilbromofenilosotriazolo — $H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_4Br$ — Si forma agitando il metilfenilosotriazolo colla quantità teorica di bromo, sciolto in acqua. Cristallizza dall'alcool in finissimi aghi splendenti, che si fondono a 64-65^0.

Gr. 0,2688 di sostanza fornirono gr. 0,2146 di bromuro d'argento.

([1]) Gazz. Chim. 28, I, 173, (1898).

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato por $C_9H_8N_3Br$
Bromo	33,94	33,61

E solubile nei solventi organici ordinari; scaldato con bromo ed acqua per qualche ora in tubo chiuso a 150° si trasforma in *bibromometilfenilosotriazolo* $C_9H_7N_3Br_2$, che cristallizza dall'alcool in lamine splendenti fusibile a 125-26°.

Gr. 0, 2107 di sostanza fornirono gr. 0,2490 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

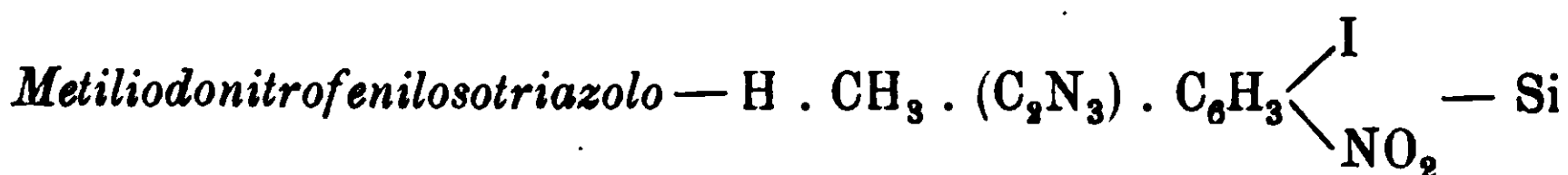
	trovato	calcolato per $C_9H_7N_3Br_2$
Bromo	50,25	50,47

Metiliodofenilosotriazolo — H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_4I — Ho già detto che esso risulta in piccola quantità per azione dell'acido iodidrico (d=1,27) sul 3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo; esso si forma invece in proporzione notevole (circa il 50 p. %) scaldando il metilfenilosotriazolo per parecchi giorni in tubo chiuso a 150° con iodio ed acido iodico nelle quantità teoriche, in presenza di acqua. Siccome non è volatile col vapore così lo si può facilmente separare dall'osotriazolo inalterato. Cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi fusibili a 64-65° ed è solubile a freddo in etere e benzina, poco solubile invece nella ligroina.

Gr. 0,1980 di sostanza fornirono gr. 0,1630 di ioduro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_8N_3I$
Iodio	44,53	44,56

Il metiliodofenilosotriazolo è capace di nitrarsi con acido nitrico ordinario (d = 1,37) senza perdere il iodio; mentre il dimetiliodofenilosotriazolo (loc. cit.) si trasforma completamente in dimetilnitrofenilosotriazolo. Invece per azione dell'acido nitrico concentrato (d = 1,52) abbandona già a freddo l'alogeno dando metilnitrofenilosotriazolo (fusibile a 133-34°), cioè si comporta in queste condizioni come il suo omologo superiore.

Metiliodonitrofenilosotriazolo — $H . CH_3 . (C_2N_3) . C_6H_3\langle^{I}_{NO_2}$ — Si ottiene scaldando il metiliodiofenilosotriazolo con acido nitrico commerciale (d = 1,37). Cristallizza dall'alcool in lunghi aghi giallognoli, fusibili a 145-46°.

Gr. 0,1705 di sostanza fornirono c.c. 25,5 di azoto (H_0 = 748,16, t = 15°) ossia gr. 0,029564.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7N_4IO_2$
Azoto	17,29	16,96 .

È solubile anche a fredde in etere, poco invece nell'alcool e nella ligroina.

Trattato con acido nitrico concentrato (d = 1,52) separa iodio e dà metilnitrofenilosotriazolo.

Torino. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Marzo 1899.

Osservazioni sulla determinazione della morfina nell'oppio;

nota di C. MONTEMARTINI e D. TRASCIATTI.

(*Giunta il 10 marzo 1899*).

Nella parte II del 27° volume della Gazzetta Chimica Italiana (da pag. 302 a pag. 335) pubblicammo la memoria " Sulla determinazione della morfina nell'oppio ".

Due erano le principali deduzioni portate da tale lavoro e cioè:

a) Che per avere un' esatta determinazione della morfina in un oppio non era possibile servirsi di prelevamenti di parti aliquote dei liquidi di parziale macerazione dell'oppio stesso, per cui i metodi fondati su tale principio dovevano essere senza eccezione rigettati.

b) Che il problema della determinazione della morfina nell'oppio da alcuni ritenuto impossibile era invece suscettibile di ri-

soluzione, io quanto che si erano potuti avere risultati concordanti, come lo prova la tavola a pag. 333 di detta memoria, con metodi basati su differentissimi principî, quali sono appunto i metodi di Perger, di Squibb (1) ed il metodo da noi proposto a pag. 328 e chiamiammo *metodo al cloruro di sodio.*

Queste conclusioni non furono criticate da nessuno, invece si mossero censure al metodo da noi proposto, censure che comparvero in due note pubblicate nei Berichte der deutschen Parmaceutischen Gesellschaft dai signori H. Thoms (2) e K. Dieterich (3).

Pochi sono i fatti e brevi le considerazioni addotte dal signor Thoms per rigettare il metodo da noi proposto.

La descrizione del nostro metodo che seguirono gli allievi del Thoms per praticarlo è falsa od almeno così inesatta in alcuni punti che il signor Dieterich, come vedremo, mosse varie critiche al metodo, perchè appunto si basa nella descrizione riportata dal signor Thoms.

Se questa sia la descrizione data dèl Pharm. Centralh. non sappiamo perchè non possediamo tale periodico, però se, anche non leggendo la Gazzetta Chimica Italiana il signor Thoms avesse guardato il sunto dato dal Chem. Centralblatt, periodico a portata di tutti, avrebbe potuto avere la descrizione esatta del metodo.

Il signor Thoms poi dà queste sole esperienze. Con lo stesso oppio il signor Lindenberg ottenne 9,37 $^0/_0$ di morfina col metodo della Farm. Germ.

Il signor Ghigliotto 9,113 $^0/_0$ di morfina pure col metodo della Farm. Germ.; di nuovo il signor Ghigliotto 8,769 $^0/_0$ di morfina col metodo al cloruro di sodio.

Poi dice: Andere Herren des Laboratoriums fanden Wesentlich nidrigere Werte an Morphium. Non riporta però questi ultimi risultati.

Ora non sembra al signor Thoms, il quale criticando il nostro metodo dice " es Könnte erst eine längere Versuchreihe über die Brauchbarkeit derselben entscheiden „, che prima di rigettare le nostre esperienze avrebbe dovuto fare se non una lunga serie di

(1) Invece del metodo dato nella Farm. Uff. Amer. l'abbiamo impiegato nelle modificazioni date da Stillwel (Mon. Scient. 1887, pag. 430).

(2) Ber. d. deut. Pharm. Ges., VIII, pag. 124.

(3) Ibid., VIII, pag. 171.

esperienze almeno più di una? Giustizia richiede parità di trattamento, e se a questo si fosse attenuto avrebbe visto certo che il nostro metodo prendendovi un po' di pratica, dà risultati sempre superiori a quelli della Farm. Germ.

Lo dimostrano anche le esperienze di Dieterich, fatte per criticare il metodo al cloruro di sodio, che ottiene per uno stesso oppio

I 16,546 $^0/_0$ di morfina
II 14,260 „ „ „
III 14,456 „ „ „

col metodo al cloruro di sodio, ed invece

I 10,675 $^0/_0$ di morfina
II 10,689 „ „ „

col metodo della Farm. Germ.

Lo dimostrano le esperienze riportate a pag. 333 della nostra citata memoria; lo dimostrano infine anche le seguenti determinazioni che dobbiamo alla gentilezza di vari signori, ai quali siamo lieti di porgere qui i nostri più vivi ringraziamenti, determinazioni che ci serviranno pure per ribattere alle obbiezioni del signor Dieterich.

Il dott. Carlinfanti nell'Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università di Roma in un oppio fornito dalla ditta Merk trovò

I 12,78 $^0/_0$ di morfina
II 12,96 „ „ „

col metodo al cloruro di sodio e

I 9,95 $^0/_0$ di morfina
II 10,17 „ „ „

col metodo della Farm. Tedesca, III edizione.

Il signor U. Egidi pure nello stesso Istituto Chimico Farmaceutico per l'oppio segnato E della nostra memoria e pel quale ave-

vamo ottenuto 13,55 % di morfina col metodo al cloruro di sodio e 10,15 % di morfina con quello della Farm. Germ. ottenne 13,50 % col metodo al cloruro di sodio e 10,31 % col metodo della Farm. Germ. Per gli oppi poi segnati G, H, K ottenne per

G 12,94 % di morfina
H 5,85 „ „ „

col metodo della Farm. Germ. mentre noi col nostro metodo avevamo ottenuto rispettivamente per

G 16,55 % di morfina
H 11,42 „ „ „
K 13,51 „ „ „

Sempre nell'Istituto Chimico Farmacentico della R. Università di Roma il signor Paolini con l'oppio segnato E nella nostra memoria ebbe :

I 13,36 % di morfina
II 13,66 „ „ „

col metodo al cloruro di sodio; e con l'oppio H ebbe 11,52 % di morfina col metodo al cloruro di sodio e 6,90 % di morfina col metodo della Farm. Germ.

Il confronto fra il metodo al cloruro di sodio e quello della Farm. Germ. fu pure eseguito dal prof. Longi, direttore del Laboratorio Chimico Municipale di Roma. Egli con due oppi diversi ebbe

I 10,80 % di morfina
II 14,17 „ „ „

col metodo al cloruro di sodio, e

I 3,90 % di morfina
II 7,90 „ „ „

col metodo della Farm. Germ.

Risulta dalle esperienze riportate che tutti coloro che con cura applicarono il metodo al cloruro di sodio ebbero sempre risultati

superiori a quelli della Farm. Germ. e che certamente nelle esperienze fatte eseguire dal signor Thoms vi deve essere qualche errore.

Il signor Dieterich nella sua nota comparsa nel fascicolo 5⁰ del 1898 dei Ber. deut. Pharm. Gess., incomincia col dire che l'esatta descrizione del metodo al cloruro di sodio fu data nel fascicolo 4⁰ dei Berichte stessi nella nota del signor Thoms.

Tralasciando di rilevare i punti in cui la traduzione tedesca omette particolari di descrizione che non occorre forse precisare per analisti esperti, ci limiteremo a segnalare vari punti in cui la traduzione tedesca falsa il nostro metodo, confrontando alcuni periodi della traduzione tedesca coi periodi del testo italiano, emergeranno così forse le cause di errore che affettano le esperienze del Thoms ed in pari tempo cadranno alcune critiche del Dieterich.

Parlando dell'esaurimento dell'oppio con la soluzione di cloruro di sodio ecco come nel testo Italiano e nella traduzione tedesca si dice fino a quando va protratto l'esaurimento:

" Bis die ablaufende Flussigkeit schliesslich farblos erscheint ".	" Finchè si ha un liquido incoloro " meglio un liquido di cui alcune gocce evaporate a dolce calore non diano più la reazione della morfina col reattivo di Fröhde.

Anche per ciò che riguarda l'estrazione alcoolica dell'estratto acquoso, la traduzione tedesca non precisa come è detto nel testo italiano:

" Die trockene Masse zieht man zu mehreren Malen mit kleinen Portionen siedenden absoluten Alkohols, im Ganzen 300 bis 350 ccm., aus ".	" La massa viene ora esaurita con l'alcool assoluto che si può impiegare bollente ed a piccole porzioni, si continua ad esaurire finchè l'alcool non dà più la reazione col liquido del Fröhde; sono a ciò necessari dai 300 ai 350 ccm. ".

Infine non è neppure esattamente riportato il metodo di raccogliere e lavare la morfina precipitata (¹).

(¹) Nel repertoire de Pharm. 1898, p. 82, citazione pure fatta dal signor Thoms a proposito di questo lavaggio si legge: laver à l'eau morphinée, non parla di lavaggio con sola acqua.

" Wird durch ein gewogenes Filter filtriert, zunachst mit Wasser gewaschen, bis die Flussigkeit farblos abläuft ".

" Si getta tutto su filtro tarato aiutandosi col liquido che man mano filtra, si lava con acqua morfinata fino a che essa passa incolora ".

Si vede da quest'ultimo confronto che non regge l'errore trovato dal Dieterich per la solubilità della morfina nell'acqua; noi laviamo la morfina raccolta nel filtro con acqua morfinata, non con acqua pura, non vi possono dunque essere perdite.

Riguardo alla perdita cui Dieterich accenna pel lavaggio della totalità degli alcaloidi con cloroformio a fine di levare la narcotina ed altri in questo vi è del vero. Da una tavola pubblicata [1] dal Dieterich risulta che una parte di morfina si scioglie in 1660 parti di cloroformio. Qui il nostro metodo ha un difetto comune a tutti i metodi in cui la morfina viene pesata. La narcotina e gli altri alcaloidi dell'oppio vengono in tutti tali metodi levati con solventi che si riducono ad alcool ad etere; l'avere noi impiegato il cloroformio porta pel nostro metodo una perdita relativamente meno notevole perchè, stando sempre alla citata tavola di Dieterich le solubilità della morfina nell'etere ed alcool sono:

1 : 166 per l'alcool etilico
1 : 1250 per l'etere

Perdita meno rilevante si avrebbe impiegando la benzina di cui (sempre secondo la citata tavola) si richiedono 5000 parti per sciogliere 1 parte di morfina. Nelle determinazioni che d'ora in avanti si faranno col metodo al cloruro di sodio consiglieremo appunto l'impiego di questo 2^{0} solvente che menomerà la perdita comune a tutti i metodi per pesata. Riguardo alla morfina ottenuta col nostro metodo diciamo che è *gialliccia, con tinta più chiara di quella ottenuta col metodo di Perger*, non diciamo che è leicht gelblich gefärbt.

Ne furono nuovamente determinate le ceneri, noi trovammo 0,21 $^{0}/_{0}$, il dott. Carlinfanti nella morfina delle sue analisi 0,27 $^{0}/_{0}$, il dott. Longi pure in quelle delle sue analisi 0,25 $^{0}/_{0}$.

[1] Jahr. der Pharm., 1893, p. 316.

Tutti questi numeri concordano con 0,22 % e 0,15 % dati a pag. 331 della nostra memoria.

Del resto anche ritenendo il numero 1,269 trovato dal Dieterich restano sempre i risultati da lui ottenuti col metodo al cloruro di sodio superiori a quelli ottenuti col metodo della Farm. Germ.

Col metodo al cloruro di sodio si ottengono anche risultati concordanti; le esperienze 11 e III di Dieterich fatte con esso concordano fra di loro più di quelle fatte dal signor Thoms col metodo della Farm. Germ.; nella I forse è intervenuto qualche errore. I numeri

13,55 trovato da Montemartini e Trasciatti
13,50 „ „ Egidi
13,36 }
13,66 } „ „ Paolini

per uno stesso oppio e gli altri

12,78 }
12,96 } trovati dal dott. Carlinfanti

per un altro oppio testimoniano che il metodo dà risultati concordanti.

Non è poi possibile tener conto dell'ultima difficoltà trovata dal Dieterich relativa all'arrampicarsi del cloruro di sodio durante la evaporazione a bagno maria; se una tale difficoltà veramente esistesse non sarebbe più possibile ad un chimico eseguire una determinazione di un alcali.

Ed ora al signor Dieterich che lamenta che noi con poche analisi cercammo di abbattere il suo metodo poco ci resta a dire.

Se avesse letta la nostra memoria nel testo originale si sarebbe accorto che il materiale sperimentale colà riportato non è poi tanto scarso. Avrebbe appreso che il nostro lavoro non fu ispirato dal desiderio di crescere di uno il numero già grande dei saggi morfiometrici dell' oppio. Si cercava di vedere se il problema morfiometrico dell'oppio fosse o no risolvibile; trovammo che la risoluzione era possibile perchè come ricordammo al principio di questa nota, con tre metodi basati su diversissimi principî si hanno pressochè gli stessi risultati.

Non si può quindi a noi dire che auf Grund nur sehr weniger Analysex es wagen, sämtliche anderen Methoden als schlecht zu bezeichnen und unsero Methode als gut und brauchbar in Vordergrund zu rücken.

Nei tre metodi però che trovammo dare risultati pressochè concordanti non sta il metodo del signor Dieterich. In un sol punto siamo d'accordo coi signori Thoms e Dieterich nell'ammettere cioè con essi che il metodo non è di breve e facile esecuzione. Anche gli altri dei tre metodi trovati migliori però hanno questa pecca. Brevità e facilità non vanno d'accordo con l'esattezza.

In vista della poca precisione con la quale fu divulgato il nostro metodo lo riproduciamo qui con qualche modificazione nella esecuzione, quale ci fu suggerita dalla pratica e da altri esperimentatori che l'applicarono.

Gr. 10 di oppio polverizzati e disseccati a 100° si lasciano macerare per un ora agitando di frequente con 90 a 100 c. c. di una soluzione al 20 $^0/_0$ di cloruro di sodio.

Si decanta la parte liquida e si finisce di gettare su di un filtro la poltiglia lasciandola gocciolare ed aiutando lo sgocciolamento col premere la massa indisciolta; questa rimessa nel mortaio viene di nuovo spapolata e lasciata digerire per un'ora con circa 60 c. c. della stessa soluzione di cloruro di sodio, e si ripete tante volte l'operazione fino a che si abbia un filtrato che non dia più la reazione della morfina col reattivo di Fröhde ([1]). Si concentra l'estratto a bagno maria ([2]), lo si porta a secchezza agitando verso la fine per avere una massa il più possibile divisa, indi si completa il disseccamento in stufa ad acqua. Il residuo secco polverizzato viene esaurito con alcool assoluto bollente fino a che l'alcool non dia più la reazione della morfina. Si distilla l'alcool, indi al residuo, dopo raffreddamento, si aggiunge 15 c. c. di acqua leggermente ammoniacale in modo che l'odore dell'ammoniaca si percepisca nettamente e si lascia per almeno 24 ore in luogo fresco rimovendolo

([1]) L'esaurimento bisogna compierlo di seguito e viene finito con 5 a 6 trattamenti.

([2]) In una capsula rotonda di almeno un litro aggiungendo il liquido poco a poco sul fondo della medesima.

di quando in quando. Si getta il precipitato sopra filtro tarato aiutandosi col liquido che man mano filtra e si lava con acqua fredda satura di morfina fino a che il filtrato passa incoloro. Il precipitato si asciuga a 100°, dopo il filtro vien posto in un imbuto a rubinetto, nel quale si versa tanto cloroformio (meglio benzina) da ricoprirlo. Il cloroformio viene rinnovato finchè il residuo di evaporazione di alcune gocce ripreso con acido cloridrico si intorbidi appena per l'aggiunta d'idrato sodico. Si essicca il filtro a 100° e si ripesa.

Roma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.

Sopra alcuni tiocianati doppi del vanadio:

di A. CIOCI.

(*Giunta il 5 febbraio 1899*).

I signori J. Locke e G. H. Edwards in una nota pubblicata lo scorso luglio (American Chemical Journal, vol. XX, N. 7) sui composti del vanadio nella forma VX^3 descrivono anche un tiocianato di vanadio e potassio $V(CSN)^3 . 3KCNS . 4H_2O$. Occupato da lungo tempo nello studio dei tiocianati di vanadio coi metalli, pubblico subito i risultati fin'ora avuti, riserbandomi di continuare in seguito l'argomento.

Tiocianato di vanadio e potassio

$$V(CNS)_3 . 3KCNS . 4H_2O$$

Per prepararlo impastai dell'anidride vanadica coll'acido solforico nel rapporto $V : SO_3$, aggiunsi anidride solforosa e scaldai a bagno maria. Cacciato l'eccesso di anidride solforosa ridussi al polo negativo della pila il liquido fino a che non divenne di color verde, e non precipitò in verde colla potassa; vi aggiunsi poi una quantità calcolata di tiocianato di potassio e svaporai a bagno maria

la soluzione ottenuta. Ebbi così una massa, che trattai con alcool a 95°, per lasciare indisciolto il solfato di potassio. Ancora per due volte svaporai e ripresi il residuo con alcool a 95° per ottenere un prodotto esente di solfati. Infine feci cristallizzare la sostanza dall'acqua.

Il tiocianato di vanadio e potassio si presenta in cristalli ammassati di colore rosso intenso con riflessi cangianti; la polvere è rosso-scura. Cristallizza da soluzioni acquose, abbastanza concentrate, con 4 molecole di acqua, che perde nel vuoto sull'acido solforico, molto lentamente, oppure scaldato a 100° in stufa con molta precauzione. Quando è anidro è di colore ocraceo. A circa 110° comincia a decomporsi rigonfiandosi, si fonde dipoi e lascia dopo calcinazione una massa nerastra, costituita in gran parte da acido vanadico più o meno ridotto. È solubilissimo nell'acqua, che colora in bruno rossastro, e la soluzione abbandonata a sè stessa diviene dopo qualche tempo verde. Se tale soluzione si riscalda torna bruno-rossastra. È solubile nell'alcool con colorazione verde, poco nell'etere, in verde.

Le soluzioni di tiocianato di vanadio e potassio, sia di fresco preparate, sia da lungo tempo, danno coll'ammoniaca, cogli idrati e carbonati alcalini ed alcalino terrosi e con solfuro di ammonio un precipitato di $V(OH)_3$ che diviene ben presto bruno. Non precipitano coi sali di Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, ed acidificate con acido cloridrico colorano in rosso sangue i sali ferrici; l'etere toglie al liquido la colorazione. Con solfato di rame danno un precipitato nero, con nitrato mercuroso grigio; i due precipitati divengono bianchi dopo qualche tempo. Coll'acetato di piombo danno dopo lungo tempo un precipitato bianco, con nitrato di argento giallo-rosso, che passa poi al violetto ed al grigio e diviene nero per aggiunta di ammoniaca.

Ho eseguita l'analisi quantitativa del tiocianato di vanadio e potassio determinando l'acqua, il vanadio, il potassio e l'azoto. Ho determinato l'acqua per perdita di peso nel vuoto sull'acido solforico (II) o in stufa a bagno maria (I). Pel potassio precipitai il vanadio col carbonato di bario [1], filtrai, precipitai il bario dal filtrato mediante l'acido solforico, e nel filtrato determinai il po-

[1] Piccini. Ueber die Alaune des Vanadinsesquioxyds. Zeitschr. fur. anorg. chem. XIII, 442.

tassio come solfato. Determinai il vanadio servendomi di una soluzione di permanganato di potassio $\frac{N}{10}$. Ebbi così:

I. Gr. 0,3431 di sostanza perdettero gr. 0,0419 di acqua e decolorarono cmc. 5,8 di $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$.

II. Gr. 0,3979 perdettero gr. 0,0490 di acqua.

III. Gr. 0,5344 decolorarono cmc, 9 di $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$.

IV. Gr. 0,4490 dettero gr. 0,2008 di K_2SO_4 e decolorarono cmc. 7,5 di $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$.

V. Gr.0,1677 dettero a 20° ed alla pressione di mm. 753,5 cmc. 21 di N, cioè ridotti a 0° e 760 mm. cmc. 18,949 di N = = gr. 0,0238.

Onde si ha:

		Calcolato %	Trovati %				
			I	II	III	IV	V
V	51	8,67	8,62	—	8,59	8,52	—
K_3	117	19,90	—	—	—	20,05	—
C_6	72	12,25	—	—	—	—	—
N_6	84	14,29	—	—	—	—	14,19
S_6	192	32,65	—	—	—	—	—
$4H_2O$	72	12,24	12,21	12.31	—	—	—
$V(CNS)_3.3KCNS.4H_2O$	588	100,00					

Speranski nella sua memoria (¹) sul tiocianato di cromo e sul cromotiocianato di potassio, che ritenne un sale complesso, dà i valori avuti nella determinaziene dell'abbassamento molecolare del cromotiocianato di potassio, che si avvicinano a quelli calcolati per

(¹) Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. XXVIII, 333.

il sale complesso. Ho io pure esaminato come Speranski, col metodo crioscopico, il comportamento del tiocianato di vanadio e potassio ed ho avuti i seguenti valori :

Sostanza anidra in 100 p. di acqua	Abbassamento del punto di congelamento	Abbassamento molecolare per la formula $V(CNC)_3 . 3KCNS$
0,3270	0°,115	181,48
0,4822	0, 160	171,21
0,9014	0, 270	154,54
1,6758	0, 490	150,88
3,3320	0, 920	142,47
3,4278	0, 940	141,49

I valori ottenuti, come del resto lo manifestano le reazioni, che presenta, dimostrano che il tiocianato di vanadio e potassio è un sale doppio, che in soluzione acquosa, molto diluita. è dissociato completamente o quasi nei suoi ioni. Le soluzioni, che io impiegai erano preparate nel momento stesso dell' operazione. Ponendo a confronto i valori da me avuti con quelli ettenuti da Speranski per il cromotiocianato di potassio, vediamo come i due sali si comportino in modo assai differente, in soluzione acquosa. Il cromotiocianato di potassio può considerarsi per questo come un sale complesso derivante dall'acido cromotiocianico, il tiocianato di vanadio e potassio come un sale doppio. I valori ottenuti da Speranski erano i seguenti :

Sale anidro in 100 parti di acqua	Abbassamento della temperatura di congelamento	Abbassamento molecolare per la formula $CrK_3(CNS)_6$
0,4174	0,055	80,52
0,6221	0,09	74,83
1,068	0,145	67,79
2,078	0,255	63,49
4,119	0,485	60,9
4,194	0,490	60,44

Le reazioni che del resto presenta il sale di cromo si accordano colle proprietà sue di sale complesso.

Tiocianato di vanadio e ammonio

$$V(CNS)_3 . 3NH_4CNS . 4H_2O$$

Per preparare questo composto ho seguito il metodo tenuto pel composto potassico, aggiungendo cioè una quantità calcolata di tiocianato ammonico ad una soluzione di solfato di sesquiossido di vanadio, eliminando coll'alcool il solfato di ammonio, che si forma, e facendo poi cristallizzare dall'acqua.

Il tiocianato di vanadio e ammonio si presenta in cristalli ammassati di color verde intenso, quasi nero, con riflessi cangianti. Polverizzato è di colore rosso-sangue. Cristallizza dalle soluzioni acquose, molto concentrate, con quattro molecole d'acqua, che perde nel vuoto sull'acido solforico. Anidro è di colore ocraceo. Scaldato al disopra di 100° si comporta come il composto potassico. È solubilissimo nell'acqua con colore bruno-rosso; la soluzione lasciata a sè diviene dopo qualche tempo verde per riprendere il colore primitivo col riscaldamento.

Le soluzioni di tiocianato di vanadio e ammonio sviluppano ammoniaca cogli alcali e danno un precipitato di $V(OH)_3$, che tosto

imbrunisce; si comportano cogli altri reattivi come quelle del corrispondente sale di potassio.

Ho eseguita l'analisi quantitativa determinando l'acqua, il vanadio, l'ammoniaca e l'azoto. Ho determinato l'ammoniaca spostandola dal composto colla potassa, assorbendola con acido cloridrico, e pesando il cloruro d'ammonio formatosi. Ho determinato l'acqua per perdita di peso a 100° (I) o nel vuoto sull'acido solforico (II), il vanadio col permanganato $\frac{N}{10}$. Ebbi così :

I. Gr. 0,2115 perdettero gr. 0,0286 di acqna e decolorarono cmc. 4,05 di permanganato $\frac{N}{10}$.

II. Gr. 0,3524 perdettero nel vuoto sull'acido solforico gr. 0,0476.

III. Gr. 0,4247 decolorarono cmc. 8,15 *a*) 8,17 *b*) di permanganato $\frac{N}{10}$.

IV. Gr. 0,1383 dettero, alla pressione di 760 mm. ed a 27°,6, cmc. 30,5 di azoto, cioè ridotti a 0° e 760 mm. cmc. 28,08 di azoto = gr. 0,0335.

V. Gr. 0,4750 dettero gr. 0,1442 di cloruro di ammonio.

Onde si rileva :

	Calcolato %	Trovati %				
		I	II	III	IV	V
V	9,71	9,77	—	*a*) 9,78 *b*) 9,81	—	—
$3NH_4$	10,28	—	—	—	10,21	—
9N	24,00	—	—	—	—	24,22
$4H_2O$	13,72	13,52	13,51	—	—	—

Il comportamento del tiocianato di vanadio e ammonio coi reattivi è quello di un sale doppio, dissociato in soluzione acquosa nei suoi ioni. Ciò è confermato dal suo comportamento crioscopico, pel quale ho ottenuti i seguenti valori:

Sale anidro in 100 parti di H_2O	Abbassamento del punto di congelamento	Abbassamento molecolare per la formula $V(CNS)_3 . 3NH_4CNS$
0,4444	0,180	183,4
0,7290	0,290	180,2
1,1676	0,455	176,5
1,4519	0,555	173,1
2,0399	0,755	167,6

Pel cromotiocianato di ammonio si ottengono valori, che si accordano assai con quelli calcolati per la formula del sale complesso $Cr(NH_4)_3(CNS)_6$. Mi riserbo però di pubblicarli quando avrò ripetute l'esperienze loro relative.

Tiocianato di vanadio e sodio

$$V(CNS)_3 . 3NaCNS . 12H_2O$$

Ad una soluzione di solfato di sesquiossido di vanadio ho aggiunta uno quantità calcolata di tiocianato di sodio, che ho preparato trattando il tiocianato di ammonio con soda caustica. Ho eliminato il solfato di sodio con alcool ed ho fatto cristallizzare dall'acqua.

Il tiocianato di vanadio e sodio si presenta in cristalli di colore rosso-granato; si può avere anche in foglietto cristalline, rosso-granato anch'esse, e con bei riflessi cangianti. Le prime si ottengono da soluzioni acquose concentratissime, le seconde da soluzioni soprassature, quasi sciroppose, e sempre con $12 H_2O$. Quando si tenta di polverizzarlo forma una massa pastosa, che si lascia stendere sotto il pestello, perchè il sale assorbe dall'aria l'umidità, essendo molto deliquescente.

A 100° in stufa, o nel vuoto sall'acido solforico perde l'acqua di cristallizzazione, in cui fonde alla temperatura di 68°. Se anidro è

di colore ocraceo. Si decompone a 110° in modo analogo ai sali già descritti prima e come essi si comporta coi solventi e coi reattivi.

Ho eseguita l'analisi quantitativa per il vanadio, l'azoto, il carbonio, l'acqua, il sodio, ed ho avuto:

I. Gr. 0,6462 decolorarono cmc. 9,5 di $KMnO_4 \frac{N}{10}$.

II. Gr. 0,4124 " " 6,08 " "

III. Gr. 0,3540 dettero gr. 0,1087 di Na_2SO_4.

IV. Gr. 0,4258 dettero gr. 0,1681 di CO^2 e gr. 0,1368 di H_2O. (Quest'ultima aveva reazione acida).

V. Gr. 0,2600 dettero alla pressione di mm. 762 ed alla temperatura di 21°,5 cmc. 27,2 di azoto, cioè ridotti a 0° e 760 mm., cmc. 25,2 di azoto = gr. 0,0315 di azoto.

VI. Gr. 0,2142 dettero alla pressione di mm. 763 ed alla temperatura di 15°,4 cmc. 22, cioè ridotti a 0° e 760 mm., cmc. 20,88 = uguali a gr. 0,0261 di azoto.

VII. Gr. 0,5422 perdettero nel vuoto sull'acido solforico gr. 0,1713 e decolorarono cmc. 8,15 di $KM_n O_4 \frac{N}{10}$.

Onde si rileva:

		Calcolato %	Trovato						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
V	51	7,54	7,47	7,51	—	—	—	—	7,63
3 Na	69	10,09	—	—	9,94	—	—	—	—
6 C	72	10,53	—	—	—	10,75	—	—	—
6 S	192	28,07	—	—	—	—	—	—	—
6 N	84	12,28	—	—	—	—	12,15	12,20	—
12 H_2O	216	31,58	—	—	-	32,12	—	—	31,47
$V(CNS)_3 3.NaCNS.12H_2O$	684	100,00							

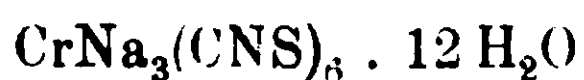
Per il tiocianato di vanadio e sodio ho determinato pure gli abbassamenti molecolari ed ho avuti i valori seguenti:

Sale anidro in 100 parti di acqua	Abbassamento del punto di congelamento	Abbassamento molecolare per la formula $V(CNS)_3 3NaCNS$
1,1141	0,360	151,23
1,9686	0,640	152,15
2,6501	0,845	149,22
4,7654	1,460	143,39

Tali valori si accordano colla proprietà di essere un sale doppio, che ha il tiocianato di vanadio e sodio. Essi rimangono costanti anche dopo aver conservata la soluzione per qualche giorno.

Va notato ora che mentre i tiocîanati di vanadio e potassio, vanadio e ammonio, mi corrispondono perfettamente per la composizione, proprietà fisiche, ecc. ecc. ai composti analoghi di cromo, il tiocianato di vanadio e sodio differisce per il numero delle molecole d'acqua dal composto analogo di cromo, descritto dal Roesler con 7 molecole d'acqua [1]. Niente affatto persuaso di questo disaccordo preparai ed analizzai di nuovo il cromotiocianato di sodio.

Cromotiocianato di sodio

$$CrNa_3(CNS)_6 \,.\, 12\,H_2O$$

Il cromotiocianato sodico fu preparato da Roesler aggiungendo ad una soluzione di solfato di cromo, del solfocianato di sodio, che preparava dal solfocianato d'ammonio con carbonato di sodio, e facendo cristallizzare il prodotto dall'alcool.

Ho preparato analogamente il cromotiocianato di sodio trattando cioè il solfato cromico con tiocianato sodio ottenuto dal tiocianato ammonico colla soda. Ho eliminato al solito il solfato di soda con alcool ed ho fatto cristallizzare il sale dall'acqua.

[1] Roesler. Ueber einige chromidschwefelcyanverbindungen, Liebig's Annalen, 141, p. 189.

Ho ottenuto così, sempre da soluzioni concentratissime, lamine cristalline rosso-chiare, con 12 molecole di acqua, che perdono nel vuoto sull'acido solforico o in stufa a 100°. Anche questo sale è deliquescente. Anidro è di colore porpora-violetto. Si decompone sopra 110°. È solubilissimo nell'acqua, che colora in rosso-violetto; dopo lungo tempo la soluzione diluita diviene verde, per tornare rosso-violetta col riscaldamento. Si comporta ai reattivi come il corrispondente sale potassico [1].

L'analisi del cromotiocianato di sodio è stata fatta completamente, determinando anche il solfocianogeno col metodo di Volhard, dopo avere precipitato il cromo con ammoniaca. I resultati furono i seguenti:

I. Gr. 0,7009 dettero gr. 0,0802 di Cr_2O_3, il primo filtrato e i liquidi di lavaggio furono riportati a 500 cmc. — Cmc. 15 di $AgNO^3 \frac{N}{10}$ richiesero cmc. 122,1 *a*) 122 *b*) di tale soluzione.

II. Gr. 0,7736 dettero gr. 0,0881 di Cr_2O_3.

III. Gr. 1,0213 „ „ 6,1153 „ „

IV. Gr. 0,7205 perdettero sull'acido solforico, nel vuoto, gr. 0,2253 di acqua e dettero gr. 0,0833 di Cr_2O_3. Il liquido filtrato e le acque di lavaggio furono riportate a 500 cmc. Di questi, 119,1 precipitarono cmc. 15 di $AgNO_3 \frac{N}{10}$. In 350 cmc. di questo liquido fu determinato il sodio come solfato; si ottennero gr. 0,1612 di Na_2SO_4.

V. Gr. 0,8994 perdettero in stufa ad acqua bollente gr. 0,2827 di acqua.

Onde si rileva:

[1] Roesler e Speranski. Luoghi citati.

		Calcolato %	Trovato %				
			I	II	III	IV	V
Cr	52	7,59	7,83	7,79	7,72	7,91	—
3Na	69	10,06	—	—	—	10,33	—
6CNS	348	50,82	50,82 *a*) 50,86 *b*)	—	—	50,69	—
$12H_2O$	216	31,53	—	—	—	31,27	31,41
$CrNa_3(CNS)_6.12\,H_2O$	685	100,00					

Da queste mie esperienze risulta che il cromotiocianato di sodio cristallizza dall'acqua con 12 molecole di acqua di cristallizzazione, come il corrispondente sale di vanadio. Si capisce facilmente come il Roesler lo ottenesse con meno molecole d'acqua sapendo che egli lo fece cristallizzare da liquidi alcoolici, invece che dall'acqua pura. Del resto le sue analisi sono assai poco concordanti, e dimostrano che il composto, che aveva fra le mani, era tutt' altr che puro.

Le reazioni chimiche e le determinazioni crioscopiche mostrano che anche questo sale è complesso. I valori avuti nelle determinazioni crioscopiche sono i seguenti :

Sale anidro in 100 parti di H_2O	Abbassamento della temperatura di congelamento	Abbassamento molecolare per la formula $CrNa_3(CNS)_6$
0,7132	0°,100	65,76
1,2738	0, 185	68,11
1,7462	0, 250	67,14
2,1405	0, 300	65,73
2.7540	0, 390	66,41
3,2763	0, 470	67,28
3,2763 (dopo 48 ore)	0, 840	120,24

Questi valori mostrano che il cromotiocianato di sodio (come del resto anche quelli di potassio e di ammonio) si comporta come un sale complesso in soluzione acquosa di recente preparata; ma se questa si lascia a sè per un certo tempo viene scisso in gran parte nei suoi ioni, e si comporta allora come un sale doppio; fatto che è anche confermato dalle reazioni chimiche.

Ho tentato anche la preparazione del tiocianato di vanadio e nichel ma non mi è riuscito di ottenere che una massa sciroppose, verdastra, da cui neppure per lungo riposo o per raffreddamento si poterono ottenere cristalli. Similmente non sono arrivato ad ottenere il tiocianato di vanadio e bario perchè dalla soluzione, che conteneva i due sali si separava prima il tiocianato di bario cristallizzato, e rimaneva nel liquido il tiocianato di vanadio.

Il tiocianato semplice di vanadio ottenuto dal tiocianato di bario col solfato di sesquiossido di vanadio, è una massa sciropposa verde, da cui non si separano cristalli.

Dalle esperienze descritte si rileva:

1. Il vanadio nella forma VX_3 è capace di dare dei composti coll'acido tiocianico, che hanno formula simile, e probabilmente forma cristallina simile ai composti corrispondenti di cromo.

2. Che mentre i cromotiocianati esistono in soluzione acquosa secondo gli studi dello Speranski e miei allo stato di sali complessi, i tiocianati di vanadio e altri metalli esistono in soluzione acquosa allo stato di sali doppi.

Si conferma quindi anche per queste ricerche, l'analogia fra i composti VX_3 e CrX_3, e si può spiegare la gradazione che si presenta nel modo di comportarsi delle soluzioni acquose colla differenza fra i pesi atomici, la quale fa sì che il sesquiossido di vanadio sia un ossido più basico [$V(OH)_3$ insolubile, $Cr(OH)_3$ solubile in KOH] di quello di cromo, e quindi meno adatto a formare collo stesso acido (tiocianico) un vero e proprio acido complesso.

Pubblico ora quella parte delle mie esperienze, che era completa quando apparve il lavoro dei signori J. Locke ed H. Edwards, poichè essi promettono di tornare sull'argomento. Avendo poi altre esperienze in corso mi riserbo di pubblicare anche quelle, ben lieto se i futuri lavori dei due chimici americani confermeranno ed estenderanno i risultati da me ottenuti indipendentemente da loro, anzi prima di loro.

Firenze. R. Istituto di Studi Superiori.

Contributo allo studio del rutenio e dei suoi composti; nota preliminare di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(Giunta il 14 aprile 1899).

Già da tempo abbiamo intrapreso uno studio sul rutenio e seppure abbiamo osservato alcuni fatti nuovi ed altri incerti o non ben definiti abbiamo potuto accertare e chiarire, il materiale raccolto non è tuttavia sufficiente per una pubblicazione più o meno completa. Solamente allo scopo di prender data riteniamo opportuno consegnare in questa nota preliminare quei fatti che ci sono sembrati più importanti e sui quali, a preferenza, rivolgeremo subito la nostra attenzione.

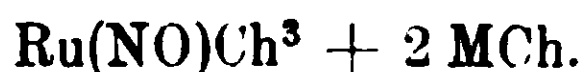
È noto come fino ad ora non sieno conosciuti composti del tipo RuX^4 che non contengano insieme a residui alogenici, il gruppo NO : è noto, del pari, che fino ad ora non si è potuto isolare alcuno di quei prodotti azzurri che in condizioni di riduzione si formano da vari composti del rutenio e che costituiscono una caratteristica di questo elemento. I fatti e le osservazioni che qui registriamo si riferiscono appunto a questi due argomenti.

I. *Sui cloro-rutenati.*

I cloro-rutenati, già descritti da Claus, furono poi nel 1888 riconosciuti da Joly [1] come contenenti anche il gruppo NO e da

[1] Comptes rendus ecc., tomo 107, pag. 994.

Lui chiamati cloro-nitroso-rutenati assegnando loro la formula:

$$Ru(NO)Ch^3 + 2\,MCh.$$

Questi composti, com'è noto, si ottengono fondendo il rutenio con nitro, o nitro e idrato potassico, sciogliendo poi con acque regia o con acido cloroidrico la massa fusa. Claus. descrisse il cloro-rutenato potassico (da lui creduto tale) come un sale molto più solubile dei corrispondenti cloro-sali dei metalli del platino, di colore rosso-violaceo: caratteri questi che Joly riconobbe nel suo cloro-nitroso-rutenato, talchè fu condotto a dichiarare che i cloro-rutenati $RuCh^4 + 2\,MCh$, sono fino ad ora sconosciuti.

Noi abbiamo trovato che, modificando un poco il metodo di Claus, si ottengono prodotti alquanto diversi da quelli studiati da Joly, e tali che, per le loro proprietà, vanno sempre più avvicinandosi al tipo dei cloro-sali dei metalli del platino. Se si scalda, fino a fusione, idrato potassico con rutenio e vi si aggiungono a poco per volta piccole quantità di nitro fino a che tutto il rutenio sia passato in soluzione nella massa fusa, questa assume un colore verde intenso come di manganato; poi, raffreddandosi, assume un colore aranciato: se si tratta con acqua calda, tutto si scioglie dando un liquido colorato intensamente in rosso-bruno. L'aggiunta di acido cloridrico fino a reazione decisamente acida, fa imbrunire il liquido che si tinge in verde-scuro, nel mentre che si separa una polvere bruna: se si scalda, tutto si discioglie colorandosi fortemente il liquido in rosso-aranciato. Se ora si evapora fino a secchezza, si riprende il residuo con acido cloridrico forte, di nuovo si evapora a secchezza e si ripete due o tre volte questo trattamento, si ha da ultimo, quale residuo, una massa bianca (di cloruro potassico) e, frammisti ad essa, numerosi cristallini rosso-bruni. Lisciviando con acqua fredda si può asportare, quasi da solo, la massima parte del cloruro alcalino e resta indietro una polvere cristallina rosso-bruna, quasi insolubile nell'acqua fredda che tinge appena in giallastro, alquanto solubile a caldo tingendo il liquido di cui bel colore rosso-granato intenso, simile a quello del cloro-iridato potassico.

Parrebbe dunque che, nel trattamento, riducendo la quantità del nitro a quella strettamente necessaria per l'ossidazione e trattando

poi più e più volte il prodotto con acido cloridrico forte possa aversi un composto costituito, per lo meno in massima parte, da cloro-rutenato vero e proprio.

A confermare la probabile esistenza dei cloro-rutenati propriamente detti, abbiamo fatto la seguente esperienza: abbiamo scaldato del rutenio con idrato potassico fino a fusione di questo poi, invece di nitro, vi abbiamo aggiunto a più riprese piccolissima quantità di clorato potassico. Il comportamento è stato assolutamente identico: il rutenio si è disciolto nella massa in fusione colorandola in verde intenso; dopo raffreddamento la massa fusa ha preso il colore rosso-ranciato; si è disciolta interamente nell'acqua a caldo tingendola in rosso-bruno; per l'aggiunta di acido cloridrico si è imbrunita la soluzione intorbidandosi e, a caldo, tutto si è disciolto. Evaporando il liquido a secchezza e lisciviando il residuo con acqua fredda è rimasta indietro una polvere cristallina, rosso-bruna, quasi insolubile a freddo, solubile a caldo a dare un liquido colorato, al solito, in rosso-granato.

Ci ripromettiamo di studiare accuratamente questo prodotto non appena lo avremo ottenuto in quantità sufficiente. Ci è sembrato opportuno darne questa breve notizia, essendo questo prodotto, ove realmente costituito da cloro-rutenato potassico, il primo composto del rutenio del tipo RuX^4, ottenuto senza il gruppo NO. Parlando dell'azione che l'anidride solforosa esercita su questi composti clorurati del rutenio, vedremo come per essa si differenzi notevolmente questo prodotto da noi ottenuto, dai cloro-rutenati di Claus o cloro-nitroso-rutenati di Joly.

II. *Sul solfato di rutenio.*

In una nota già pubblicata ([1]) abbiamo dato notizia dell'azione che l'anidride solforosa esercita sopra il solfato di rutenio, per la quale si origina un composto che abbiamo ritenuto essere il ditionato di rutenio RuS^2O^6. Ci sembra utile spendere poche parole su questo solfato e sul modo praticato pel suo ottenimento.

Il solfato di rutenio ($Ru[SO^4]^2$), fu descritto per la prima volta da Claus, il quale l'ottenne trattando con acido nitrico forte il sol-

([1]) Gazzetta chimica, t. XXVII, p. II.

furo di rutenio preparato trattando con idrogeno solforato il sesquicloruro di rutenio; ma Joly dimostrò poi essere ancor esso un nitroso-composto del rutenio cui assegnò la formula $\overset{IV}{Ru^2}(NO)^2(SO^4)^5$. Quindi noi non tenemmo il processo di Claus e neppure ne tentammo la preparaziono sciogliendo in acido solforico il precipitato (di idrato $Ru(OH)^4$, secondo Claus) che si ha per azione d'idrato potassico sul cloro-rutenato (cloro-nitroso-rutenato di Joly), perchè, sempre secondo Joly stesso, anche tal precipitato è costituito da un nitroso-idrato, cioè da un idrato contenente il gruppo NO, in luogo di uno o più idrossili. Preparammo dapprima il rutenato baritico scaldando in muffola al color rosso-chiaro, rutenio, ossido baritico e piccolissima quantità di nitrato baritico. Essendo il rutenato baritico (come i rutenati sodico e litico) insolubile in acqua, lisciviamo la massa con acqua calda per asportarne i composti baritici solubili, poi disciogliemmo il residuo in acido-cloroidrico fumante, evaporando a secchezza e ripetendo più e più volte tal trattamento. Sciogliemmo in acqua il residuo dell'evaporazione ultima e vi aggiungemmo acido solforico in eccesso. Separato con la filtrazione il solfato baritico, evaporammo il liquido fino a consistenza sciropposa poi scaldam o per più giorni il residuo a 120-130° fino a totale scomparsa di cloro nel prodotto. Si ebbe con ciò un liquido denso di un bel colore rosso-vivo inalterabile per aggiunta di acqua. Non ci è stato possibile, fino ad ora, di ottenere questo prodotto cristallizzato e quindi di farne l'analisi: il suo modo di ottenimento, però, e la differenza fra esso e il solfato di Claus che lo descrive come una polvere gialla simile all'oro musivo e solubile in acqua colorandola in giallo-aranciato, ci fanno ritenere trattarsi del solfato $Ru(SO^4)^2$.

III. *Azione d'idrogeno solforato e di anidride solforosa sopra il solfato di rutenio.*

Per azione d'idrogeno solforato sopra la soluzione di solfato di rutenio preparato nel modo dianzi detto, si ha, a caldo, precipitazione completa del rutenio stesso quale solfuro ed il liquido rimane del tutto scolorito. Invece a freddo, o anche alla temperatura di 40° o 50°, la precipitazione del rutenio è incompleta ed

il liquido rimane costantemente colorato in roseo, a differenza di quanto avviene coi composti clorurati per i quali il liquido rimane costantemente colorato in azzurro. Non appena lo potremo studieremo anche questo prodotto e ne daremo notizia in una nota speciale sulle combinazioni solforate del rutenio, sulle quali attualmente ben poco si sa.

Relativamente all'azione esercitata dall'anidride solforosa sopra il solfato di rutenio abbiamo già detto in una nota pubblicata l'anno decorso; per quest'azione si ha formazione del ditionato rutenoso. In una memoria d'imminente pubblicazione, uno di noi riferirà sull'ottenimento del ditionato ferroso per azione di anidride solforosa sul solfato ferrico (non sul solfato ferroso): l'analogia tra ferro e rutenio trova in questo contegno nuova conferma e le considerazioni che verranno fatte su questo metodo di ottenimento del ditionato ferroso varranno a chiarir meglio le reazioni probabili per le quali si ha il ditionato rutenoso per azione di anidride solforosa sul solfato di rutenio.

IV. *Azione d'idrogeno solforato e di anidride solforosa sopra il cloro-rutenato potassico di Claus.*

Il prodotto sottoposto all'azione di questi reagenti fu quello ottenuto per azione di acido cloroidrico sul resultato della fusione di rutenio con idrato potassico e nitro, ossia il cloro-nitroso-rutenato potassico di Joly.

L'azione che l'idrogeno solforato esercita sopra questo sale è nota: a caldo precipitazione pressochè completa d'un solfuro di rutenio, il liquido rimanendo scolorito o appena tinto in giallastro; a freddo precipitazione parziale di un solfuro di rutenio e colorazione del liquido in azzurro intenso. Sul prodotto che determina questa colorazione e che ancora non è stato isolato, nulla si sa ancora; Claus ritenne fosse dovuto a un cloruro, o cloruro idrato rutenoso, opinione che fu adottata dai chimici. Noi, al proposito, nulla possiamo aggiungere di preciso; solo, oltre a quanto è già noto, abbiamo potuto fare le seguenti osservazioni: questo liquido azzurro, separato dal precipitato formatosi e lasciato senz'altro a sè, ben presto si altera, anche all'oscurità, scolorandosi e lasciando

depositare una combinazione solforata del rutenio; tale alterazione è rapida a caldo; — invece, se dal liquido azzurro, dopo filtrazione, si elimina l'idrogeno solforato facendovi passare a freddo una rapida corrente di anidride carbonica o altro gas, allora può conservarsi inalterato anche a lungo; se si scalda si altera senza però abbandonare traccia d'idrogeno solforato; ne precipita una polvere nera che talvolta aderisce fortemente alle pareti del vetro formando un deposito specchiante e il liquido assume un colore giallastro. Questo liquido azzurro contiene sempre acido solforico, prova questa che la combinazione solforata che si forma in queste condizioni non appartiene allo stesso tipo di combinazione del sale sottoposto all' azione dell' idrogeno solforato. Trattando con idrato ammonico questo stesso liquido azzurro dopo averne eliminato l' idrogeno solforato, si ha un precipitato bianco che ben presto imbrunisce.

Relativamente all' azione esercitata dall' anidride solforosa su questi cloro-nitroso-rutenati abbiam potuto rilevare un fatto ancora sconosciuto e che è di non lieve importanza per lo studio di questi composti azzurri del rutenio. Quando si fa agire l'anidride solforosa sopra la soluzione del cloro-nitroso-rutenato potassico nelle condizioni già dichiarate pel solfato di rutenio, il liquido da rosso-intenso diviene prima verde-scuro, poi violetto e tale si mantiene per lungo tempo. Cessando allora dal farvi agire l'anidride solforosa e ponendo ad evaporare questo liquido violetto, a mano a mano che va concentrandosi diviene azzurro e lascia depositare una polvere pure azzurra. Il residuo dell' evaporazione si scioglie completamente in acqua, colorandola in ceruleo intenso. Versando questo liquido in alcole forte si separa lentamente (prontamente per aggiunta di un cloruro alcalino) un precipitato fioccoso di un bellissimo colore azzurro che, per essere insolubile nell'alcole acquoso può lavarsi con alcole a 50^0 e così, a poco a poco, sceverarlo dal cloruro alcalino. Lo stesso prodotto si ottiene senza evaporare il liquido violetto se si getta questo nell' alcole forte dopo averne eliminato l' anidride solforosa discioltavi, a mezzo di una corrente di anidride carbonica.

È questo il primo composto azzurro del rutenio che sia stato isolato e su di esso, quindi, rivolgeremo subito la nostra attenzione; per ora possiamo dire che esso è separato dalla sua soluzione acquosa non solo dall'alcole, ma anche da vari sali e dagli idrati alcalini e alcalino-terrosi, si comporta cioè come una sostanza

colloidale: evaporandone la soluzione acquosa nel vuoto sopra calce alla temperatura ordinaria si ha un residuo azzurro, trasparente, in cui non è possibile osservare vestigia di cristallizzazione. Si scioglie con tutta facilità anche negli acidi diluiti a freddo senza alterazione, a caldo si altera profondamente. Può scaldarsi fuor del contatto dell'aria anche a temperatura elevata (oltre 220°) senza che subisca scomposizione; a temperatura più alta perde anidride solforosa e diviene nero.

V. *Azione di idrogeno solforato e di anidride solforosa sul cloro-rutenato ottenuto con clorato potassico.*

Il prodotto ottenuto scaldando a fusione idrato potassico, rutenio e clorato potassico, abbiamo già detto che presenta tutti i caratteri generali di un clorosale del tipo $MCh^4 + 2 MCh$ e fino a prova in contrario possiamo considerarlo come il vero e proprio cloro-rutenato potassico: ad ogni modo esso non contiene certo il gruppo NO. La sua soluzione con l'idrogeno solforato si comporta come quella del cloro-nitroso-rutenato di Joly: quindi, a freddo, dà anch'essa il liquido azzurro.

Con l'anidride solforosa, invece, si comporta in modo affatto diverso. Il liquido perde il colore rosso-intenso e lentamente assume un colore giallastro; parrebbe quindi che la formazione del prodotto azzurro da noi ottenuto in queste condizioni, fosse dipendente dalla presenza del gruppo NO, nel sale sottoposto all'azione dell'anidride solforosa.

Continuiamo alacremente lo studio dei composti del rutenio cui abbiamo accennato in questa nota preventiva e fra breve riferiremo sui nuovi fatti che avremo potuto riconoscere.

Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

Intorno agli acidi poliaspartici;

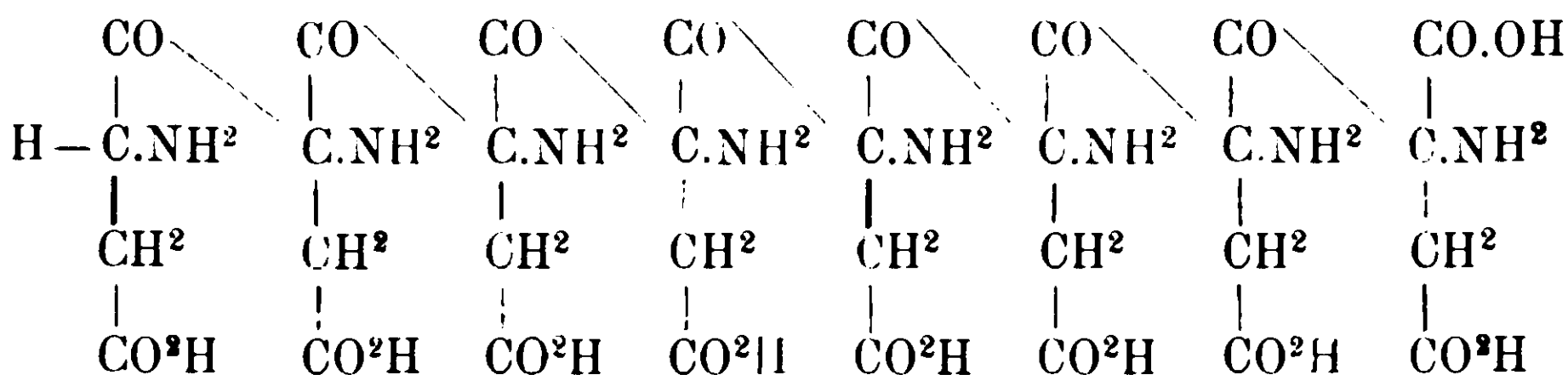
di UGO SCHIFF.

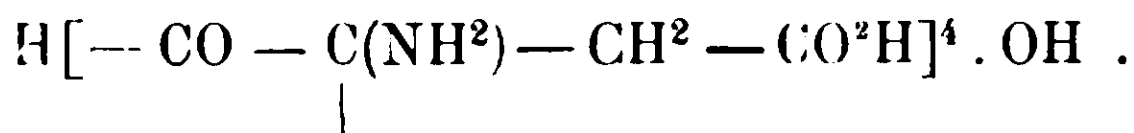
(Seconda Memoria)

(Giunta il 5 febbraio 1899).

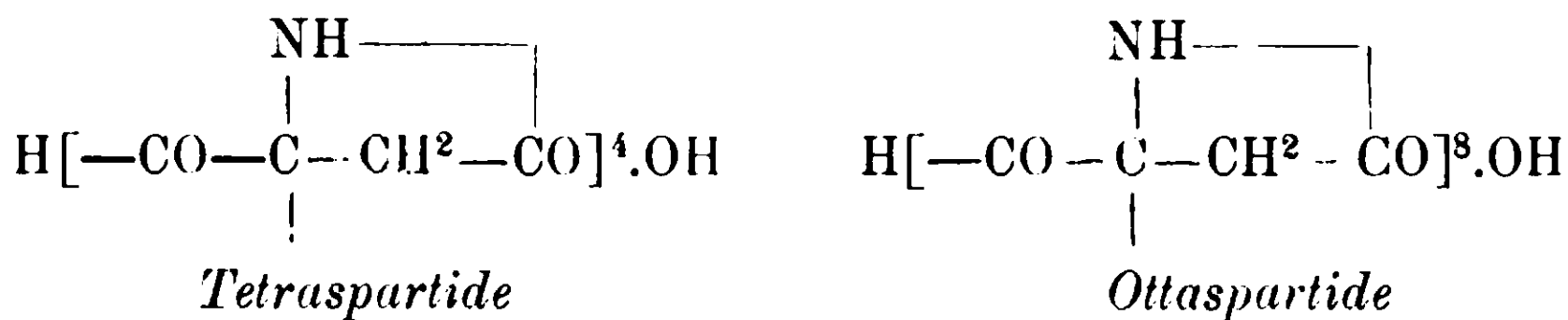
Nell' acido mellitico abbiamo un esempio tipico, già da tempo conosciuto, di un acido esabasico. Acidi organici di basicità maggiore non erano sino ad ora noti. Non è ancora bene stabilito, se l' acido polimetacrilico $(C^4H^6O^2)^n$ di I. A. Mjoen (¹) è veramente un acido ottobasico. Esso nasce, senza eliminazione di acqua, per sola condensazione di più molecole di acido metacrilico e la sua costituzione non ha potuto essere stabilita. Maggiore interesse in questo riguardo potrebbero destare gli acidi poliaspartici, sui quali ho dato un cenno nella prima memoria (²).

Per mezzo del materiale sperimentale, allora a mia disposizione, fu sviluppata la costituzione dell'acido *ottoaspartico*

$$\begin{array}{cccccccc}
CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO.OH \\
| & | & | & | & | & | & | & | \\
H-C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 \\
| & | & | & | & | & | & | & | \\
CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 \\
| & | & | & | & | & | & | & | \\
CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H
\end{array}$$

e quella analoga dell'acido tetraspartico della composizione

$$H[-CO-\underset{|}{C}(NH^2)-CH^2-CO^2H]^4.OH\ .$$

Il punto di partenza sono le due anidridi

$$\begin{array}{cc}
\begin{array}{l}
\quad\ NH\text{———}\rceil \\
\quad\ \ | \qquad\quad\ | \\
H[-CO-\underset{|}{C}-CH^2-CO]^4.OH
\end{array}
&
\qquad
\begin{array}{l}
\quad\ NH\text{———}\rceil \\
\quad\ \ | \qquad\quad\ | \\
H[-CO-\underset{|}{C}-CH^2-CO]^8.OH
\end{array}
\end{array}$$

Tetraspartide — *Ottaspartide*

(¹) Bericht chem. ges. 30, 1227 (1897).

(²) Gazz. chim. ital., 28, 493.

formate direttamente per sovrascaldamento dell' acido aspartico e già ottenute nel 1871 da E. Schaal ([1]) scaldando per più giorni a 200° il cloridrato di asparagina in una corrente di anidride carbonica.

Ho dato ora una esposizione più particolareggiata di questa prima parte delle mie ricerche negli *Annalen der Chemie*, vol. 303, p. 183. Essa rinchiude lo sviluppo più ampio ed il materiale analitico che si riferiscono ai dati esposti già nella loro generalità ed a scanso di inutili ripetizioni accenno qui soltanto ai resultati che mi sembrano importanti per l'ulteriore sviluppo.

I concetti trattati sono:

1) La preparazione e la separazione delle poliaspartidi e degli acidi poliaspartici.

2) I sali di questi acidi e più specialmente:

Ottoaspartato ottopotassico	$C^{32}H^{34}K^{8}N^{8}O^{25}$ (a 110°)
Ottoaspartato bipotassico	$C^{32}H^{40}K^{2}N^{8}O^{25}$
Ottoaspartato ramico	$C^{32}H^{34}\overset{II}{Cu}{}^{4}N^{8}O^{25}+12H^{2}O$
Tetraspartato ramico	$C^{16}H^{18}\overset{II}{Cu}{}^{2}N^{4}O^{13}$ (a 110°)

3) Le polifenilidrazidi, ottenute per mezzo dell'unione diretta delle poliaspartidi con la fenilidrazina:

Ottofenilidrazide ottaspartica:

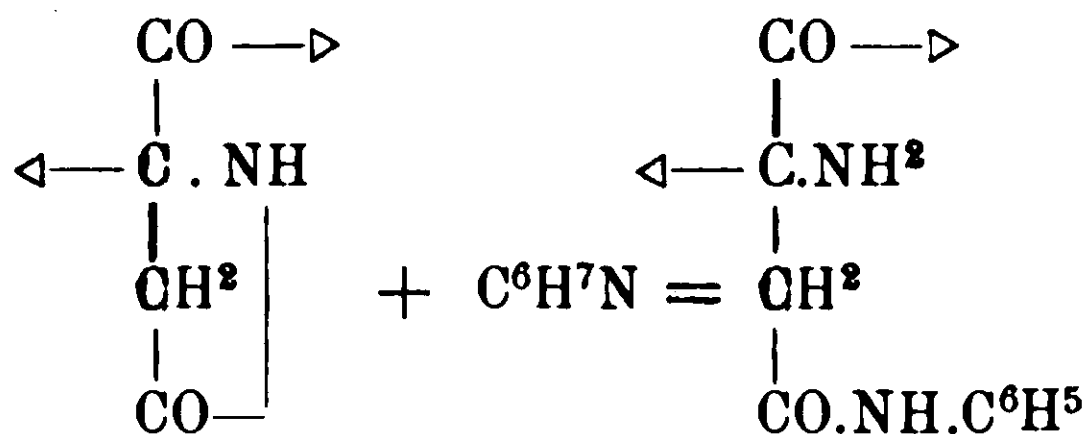
$$C^{32}H^{26}N^{8}O^{17}+8C^{6}H^{8}N^{2}=C^{80}H^{90}N^{24}O^{17}$$

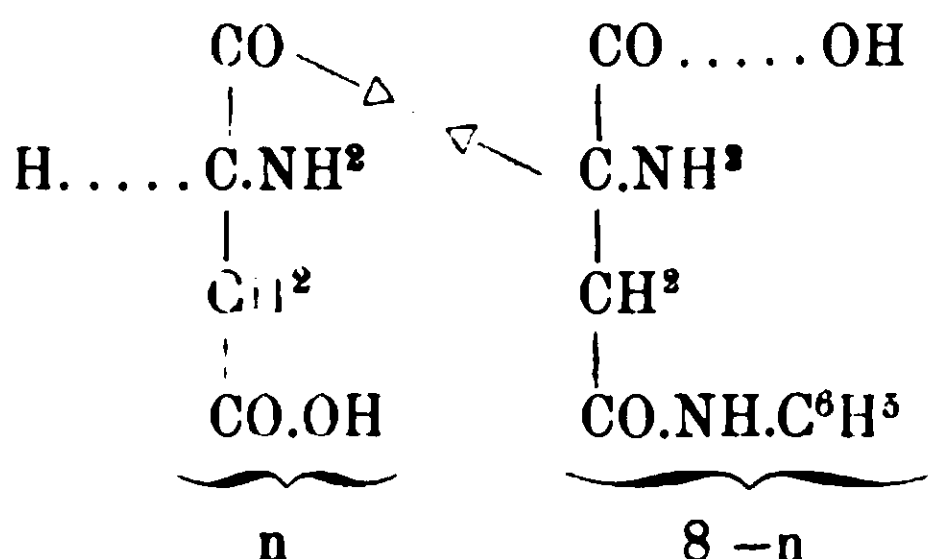
Tetrafenilidrazide tetraspartica:

$$C^{16}H^{14}N^{4}O^{9}+4C^{6}H^{8}N^{2}=C^{40}H^{46}N^{12}O^{9}$$

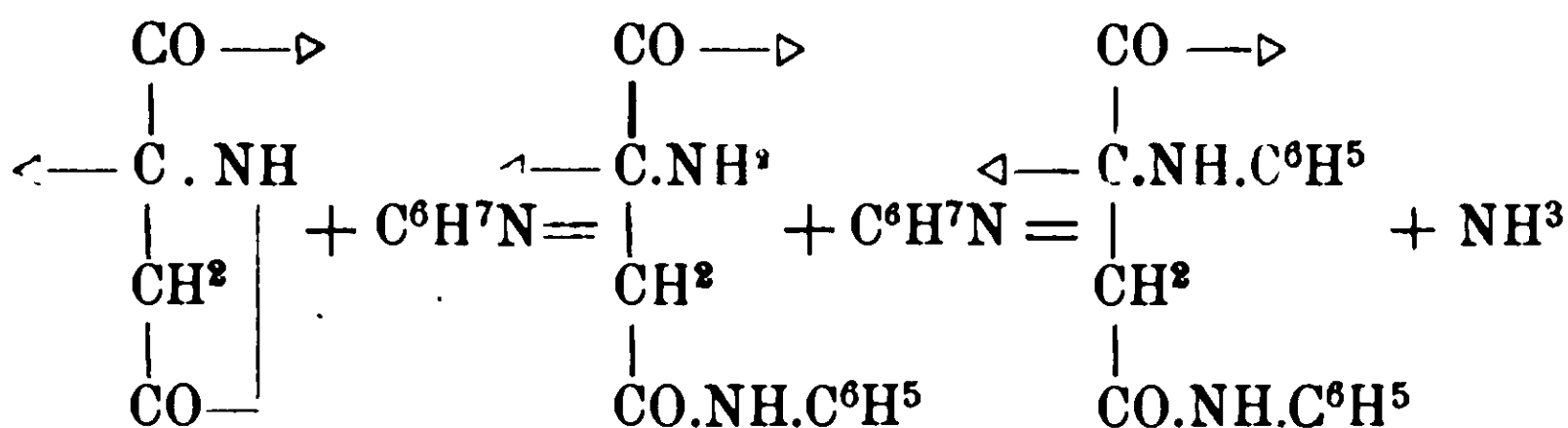
4) Le ottaspartidanilidi, che si formano se da una a otto mol. di anilina si uniscono con una mol. di ottaspartide nella forma:

([1]) Ann. d. Chem. 157, 26.

$$
\begin{array}{l}
\quad CO \longrightarrow \triangleright \\
\quad | \\
\triangleleft\!\!-\!\!-\; C.NH \\
\quad | \\
\quad CH^2 \\
\quad | \\
\quad CO-\!\!\rfloor
\end{array}
\; + \; C^6H^7N \; = \;
\begin{array}{l}
\quad CO \longrightarrow \triangleright \\
\quad | \\
\triangleleft\!\!-\!\!-\; C.NH^2 \\
\quad | \\
\quad CH^2 \\
\quad | \\
\quad CO.NH.C^6H^5
\end{array}
$$

5) I gruppi anidridici rimanenti iu questi composti possono essere idratati in gruppi aspartici per mezzo degli alcali caustici allungati. La formola generale di questi acidi ottoaspartanilidioi, e perciò anche delle relative ottoaspartidanilidi, è

$$
\underbrace{
\begin{array}{l}
\qquad\quad CO \searrow \triangle \\
\qquad\quad | \\
H.....C.NH^2 \\
\qquad\quad | \\
\qquad\quad CH^2 \\
\qquad\quad | \\
\qquad\quad CO.OH
\end{array}}_{n}
\quad \triangledown\!\!\searrow \quad
\underbrace{
\begin{array}{l}
CO.....OH \\
| \\
C.NH^2 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO.NH.C^6H^5
\end{array}}_{8-n}
$$

in cui $n = 1 - 8$.

6) Sui gruppi aminici della ottaspartanilide possono agire altre otto molecole di anilina e, con sviluppo di ammonica, le amine subiscono la sostituzione di un fenile al posto di un atomo d'idrogeno; in questo modo si formano le fenilpoliaspartanilidi:

$$
\begin{array}{l}
\quad CO \longrightarrow \triangleright \\
\quad | \\
\triangleleft\!\!-\!\!-\; C.NH \\
\quad | \\
\quad CH^2 \\
\quad | \\
\quad CO-\!\!\rfloor
\end{array}
+ C^6H^7N =
\begin{array}{l}
\quad CO \longrightarrow \triangleright \\
\quad | \\
\triangleleft\!\!-\!\!-\; C.NH^2 \\
\quad | \\
\quad CH^2 \\
\quad | \\
\quad CO.NH.C^6H^5
\end{array}
+ C^6H^7N =
\begin{array}{l}
\quad CO \longrightarrow \triangleright \\
\quad | \\
\triangleleft\!\!-\!\!-\; C.NH.C^6H^5 \\
\quad | \\
\quad CH^2 \\
\quad | \\
\quad CO.NH.C^6H^5
\end{array}
+ NH^3
$$

7) Tutte queste varie forme di combinazione si ritrovano poi nell'azione dell'anilina sulla tetraspartide e le sue anilidi.

In questa seconda parte espongo i resultati raggiunti nei tentativi di amidazione e di disamidazione degli acidi poliaspartici.

I. Amidazione dell'acido ottaspartico.

(con la collaborazione di Giulio Marzichi)

Stabilito il fatto che l'ottaspartide si unisce senza difficoltà con otto molecole di anilina o di fenilidrazina, si poteva aspettare che tanto più facilmente essa si combinerebbe con otto mol. di ammoniaca per formare l'ottoamide dell'acido ottaspartico, cioè l'ottasparagina. Ma l'ammoniaca agisce in un modo del tutto inaspettato, legandosene all'ottaspartide soltanto due o tre molecole.

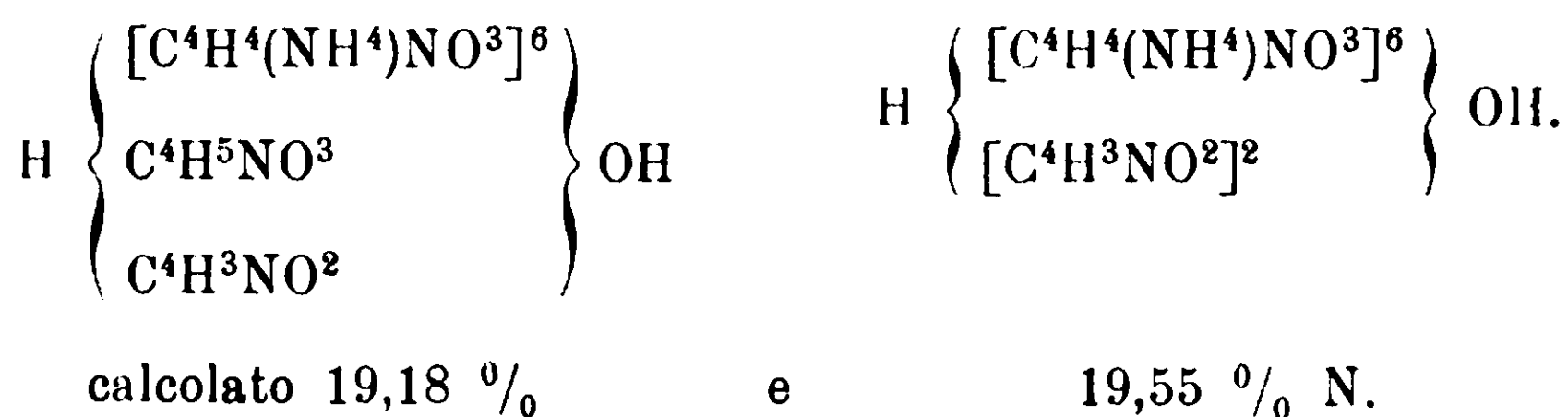
Ottoaspartato ammonico.

Ottaspartide si scioglie facilmente nell' ammoniaca acquosa allungata, in un liquido giallo. Evaporato a B. M. e disseccato prima a 125-130^0, poi anche a 140^0, il composto ritiene molta ammoniaca in forma di un sale ammonico.

g. 0,244 davano 40 cc. di N. secco a 17^0,8 e 752,5^{mm} = corr. cc. 37,2 = g. 0,0467 N = 19,05 $^0/_0$.

L'analisi corrisponde ad un ottaspartato esa-ammonico, rinchiudente ancora una o due aspartidi:

$$H \left\{ \begin{array}{l} [C^4H^4(NH^4)NO^3]^6 \\ C^4H^5NO^3 \\ C^4H^3NO^2 \end{array} \right\} OH \qquad H \left\{ \begin{array}{l} [C^4H^4(NH^4)NO^3]^6 \\ [C^4H^3NO^2]^2 \end{array} \right\} OH.$$

calcolato 19,18 $^0/_0$ e 19,55 $^0/_0$ N.

Il sale di nuovo scaldato con ammoniaca acquosa e disseccato a 105-110^0 lascia un composto giallo, alquanto cristallino, non troppo igroscopico, il cui azoto corrisponde a quello del sale ottoammonico

$$C^{32}H^{34}(NH^4)^8N^8O^{25}$$

g. 0,3185 diedero cc. 56,5 di az. secco a $17^{0},9$ e $754,6^{mm}$ = corr. ce. 52,64 = g. 0,0658 N = 20,66 %
la formola suddetta richiede il 20,85 %

Questo sale è abbastanza stabile. Tentativi di trasformarlo in composto amidico per mezzo di eliminazione di acqua ad alta temperatura non conducono al resultato ambito. Tali composti possono invece essere ottenuti per mezzo dell'ammoniaca secca; ma in questo caso essa entra nel composto soltanto con un numero molto ristretto di molecole.

Diamide ottoaspartica.

In un matraccino conico a largo fondo e munito di tappo smerigliato fu disteso uno strato, di pochi millimetri di altezza, di ottaspartide ben secca. In essa si fa passare una corrente di gas ammoniaca, disseccata per mezzo di parecchi cilindri pieni di potassa caustica e di calce viva. Rinnovando spesse volte la superficie della sostanza, essa assorbe l'ammoniaca, colorandosi in giallo rossastro e scaldandosi leggiermente. Dopo parecchie ore di azione si porta il prodotto pesato nel vuoto sopra acido solforico, ove in poche ore perde i $^{2}/_{5}$ all'incirca dell'ammoniaca assorbita. Scaldato ora a 130-140° ed esposto alla corrente di ammoniaca, ne assorbe meno che non prima a temperatura media.

La perdita di ammoniaca nel vuoto sopra acido solforico principia a farsi lenta, quando la quantità ritenuta è di tre molecole all'incirca per una mol. di ottoaspartide.

I. g. 2,7837 ritennero dopo 4 ore NH^3 g. 0,1791.
II. g. 5,1774 „ „ „ „ g. 0,3350.

La proporzione $C^{32}H^{26}N^{8}O^{17}$ a $3\,NH^3$ richiede

per I g. 0,1788 per II g. 0,3325 NH^3

Arrivata a questo punto, la perdita di ammoniaca non ismette, ma continua lentamente anche se si scalda di tempo in tempo a 120-130°. In coteste condizioni la quantità di ammoniaca rimasta assorbita nello sperimento II si trovò ridotta dopo 48 ore a

g. 0,2923. Soltanto dopo 10 a 12 giorni la perdita giornaliera di ammoniaca si riduce a pochi milligrammi in 24 ore. Il prodotto stabile finale è la

Diamide ottaspartica $C^{32}H^{26}N^8O^{17} + 2\,NH^3$

I. g. 0,2298 diedero 0,3892 CO^2 e 0,0899 H^2O.
g. 0,1891 diedero cc. 26,9 Az. secco a 15°,6 e 765^{mm} = corr. cc. 25,61 = g. 0,032 N.

II. g. 0,2903 diedero 0,4962 CO^2 e 0,1121 H^2O.

		trovato		calcolato
		I.	II.	
°/₀	C	46,19	46,61	46,37
	H	4,34	4,29	3,86
	N	16,93	—	16,90

L'ottoaspartide si combina perciò in un composto *relativamente* stabile con sole *tre*, in un composto stabile con sole *due* molecole di ammoniaca. Il composto finale non rinchiude l'ammoniaca in forma di composto salino, ma bensì in quella di amide, siccome la potassa ne sviluppa l'ammoniaca soltanto scaldando ([1]).

Già E. Grimaux ([2]) ha trovato che l'anidride insolubile, preparata dall'asparagina secondo Schaal, assorbe ammoniaca e probabilmente il composto da lui ottenuto ma non analizzato è stato un miscuglio di questi composti ammoniacali. Importò allora a Grimaux di dimostrare che il composto viene precipitato dalla sua soluzione in forma colloide, se vi si aggiunge acido acetico od un sale neutro, ciò che ho trovato pienamente confermato.

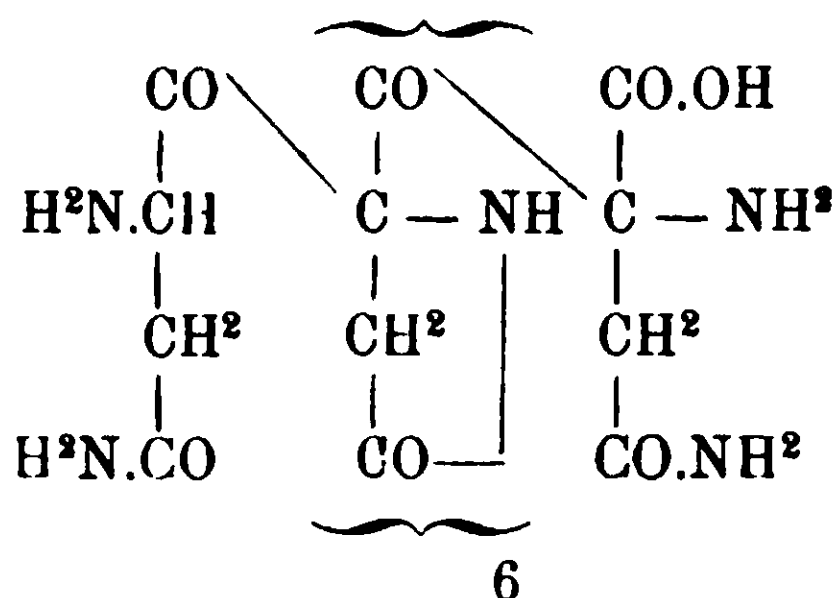
La diamide è poco solubile nell'acqua e la sua maggiore solubilità è dovuta alla presenza della terza molecola di ammoniaca. Si scioglie meglio nell'acqua calda, senza deporsi col raffredda-

([1]) Queste ricerche furono eseguite nell'autunno 1897. Più tardi (primavera 1899) studiando l'iufluenra della pressione sulla formazione di queste amidi, fu trovato che ottoaspartide satura a freddo di ammoniaca e scaldata a 100° in tubo chiuso coll'etere anidro saturo di ammoniaca, può combinarsi stabilmente ancora con una terza molecola di questa in una triamide. Le particolarità su queste ed altre ulteriori ricerche intorno a questi composti, si pubblicheranno in seguito.

([2]) Bull. soc. chim. 38. 68.

mento. La soluzione ha reazione neutra. La diamide è insolubile nella benzina, nell'alcool, nel cloroformio o nel solfuro di carbonio.

Quando si rappresenta la costituzione della ottoaspartide per mezzo della concatenazione particolare di otto aspartidi, già dimostrata nella prima memoria, allora soltanto i due termini finali della catena offrono delle condizioni speciali. E se l'ottoaspartide si unisce stabilmente a sole due mol. di ammoniaca, allora l'ammissione che subito si presenta come la più probabile, è questa, che le due mol. di ammoniaca siano legate appunto a questi due termini finali. Più tardi conosceremo altri fenomeni che parlano in favore di tale ammissione ed essa condurrebbe per la diamide ottaspartica alla seguente costituzione;

$$
\begin{array}{ccc}
CO\diagdown & \overbrace{CO\diagdown \qquad} & CO.OH \\
| & | & | \\
H^2N.CH & C - NH & C - NH^2 \\
| & | \qquad | & | \\
CH^2 & CH^2 \quad | & CH^2 \\
| & | \qquad | & | \\
H^2N.CO & \underbrace{CO - \rfloor}_{6} & CO.NH^2
\end{array}
$$

La terza molecola di ammoniaca, instabilmente legata, deve essere unita al carbossile dell'una delle aspartidi finali. Questo carbossile, in seguito alla vicinanza dell'amina, non possiede che debole funzione acida ed in condizioni adatte perde l'ammoniaca unitavi.

Le sei aspartidi interne, ancora intatte, subiscono ancora l'idrolisi sotto l'azione degli alcali e si comportano con essi nel modo seguente:

I. g. 0,9762 sciolti a freddo in cc. 37 di $^{KOH}/_{10}$ e poi saturati con $\frac{SH^2O^4}{10}$ sino a reazione neutra, consumarono cc. 35,5 $^{KOH}/_{10}$.

II. g. 1,602 sciolti in cc. 80 di $^{KOH}/_{10}$ e poi neutralizzati, consumarono cc. 66 di $^{KOH}/_{10}$.

Calcolato per una milligr.-molecola $=$ 0,828 di diamide ottaspartica si ha:

	I.	II.	calc. per 3 mol.
cc. $KOH/_{10}$ consum.	30,13	34,11	30

III. g. 0,7241 sciolti nell'acqua a dolce calore ed in parte ancora in essa sospesi, consumarono sino a reazione alcalina cc. 42 di $KOH/_{10}$.

Per una milligr.-mol. e per l'idrolisi di cinque aspartidi si ha:

	consumati	calcolati
cc. $KOH/_{10}$	48,03	50

Mentre l'acido ottaspartico consuma facilmente otto molecole di alcali sino a neutralità, la sua diamide esaacida, acido più debole, dà soluzione neutra a freddo colla saturazione di soli tre, a caldo colla saturazione di soli cinque dei sei gruppi aspartici non amidati.

Diamido-ottaspartato ramico.

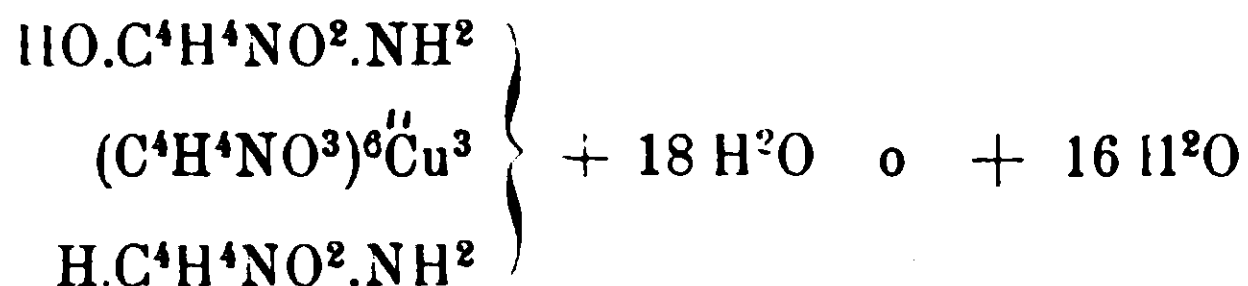
Si scioglie la diamide ottaspartica in un piccolo eccesso di potassa normale, si acidifica debolmente con acido acetico e si aggiunge, sempre agitando, dell'acetato ramico. Come avviene per gli acidi di tutto questo gruppo, il primo precipitato si scioglie, forse in forma di sale doppio, e non si separa che coll'eccesso del precipitante. Le acque madri scaldate a B. M. danno una nuova quantità di sale. Il composto di colore azzurro verdastro viene disseccato all'aria, sino a che la variazione di peso non oscilla che fra 1 a 2 mgr. giornalmente, a seconda della tensione del vapore d'acqua nell'atmosfera.

1° preparato: g. 0,3625 perdono a 110°
g. 0,0820 di acqua = 22,62 %.

2° preparato: g. 0,410 perdono a 110°
g. 0,0832 di acqua = 20,28 %.

Se la formola dell'acido diamidoottaspartico esabasico corri-

sponde alla formola della sua anidride testè sviluppata, allora il sale ramico neutro avrà la formola

$$\left.\begin{array}{r} HO.C^4H^4NO^2.NH^2 \\ (C^4H^4NO^3)^6\overset{''}{C}u^3 \\ H.C^4H^4NO^2.NH^2 \end{array}\right\} + 18\,H^2O \quad o \quad + 16\,H^2O$$

e per questa formola si calcola

per 18 H^2O . . . . . . 22,43 % di acqua
per 16 H^2O . . . . . . 20,45 % di acqua

Probabilmente il sale perde una parte della grande quantità di acqua già a freddo all'aria, a seconda dell'umidità di quest' ultima. Il sale disseccato, d'altra parte, messo sotto una campana insieme ad un pezzetto di carta leggermente bagnata d'acqua e poi esposto all'aria sino a peso quasi costante, riprende in pochi giorni sino a 15 a 16 molecole di acqua (trov. aumento 25,2 % — calc. per 16 H^2O 25,7 %).

Le seguenti analisi si riferiscono al sale secco.

g. 0,3070 diedero 0,3878 CO^2 e 0,1050 H^2O e lasciarono 0,0651 CuO = 0,0519 Cu.
g. 0,3308 diedero cc. 35,1 Az. secco a 16°,4 e 754^{mm} = corr. cc. 32,85 = g. 0,041 N.
g. 0,1929 di un altro preparato diedero g. 0,041 CuO = 0,0327 Cu.

		trovato	calcolato
%	C	34,45	34,28
	H	3,80	3,40
	N	12,41	12,50
	Cu	16,93 –16,97	16,97

Fa specie che questo sale ramico non sviluppi ammoniaca, se debolmente scaldato colla potassa e che i gruppi (CO.NH^2) cedano soltanto nella ebollizione con potassa più concentrata.

Acido diamidoottaspartico.

La soluzione acida incolora, ottenuta per decomposizione del sale ramico coll'idrogeno solforato, viene evaporata à B. M. e il residuo sciropposo viene poi per lungo tempo disseccato nel vuoto secco. Rimane una massa vetrosa giallastra, di forte reazione acida, alquanto igroscopica e perciò non adatta all'analisi. Fu determinata la sua capacità di saturazione a freddo.

g. 0,932 consumarono sino a neutralità cc. 37 di $^{KOH}/_{10}$.

Per una milligr.-mol. dell'acido anidro $C^{32}H^{44}N^{10}O^{23} = 0,936$ si calcolerebbe un consumo di cc. 37,2.

Per il composto $C^{32}H^{44}N^{10}O^{23} + 4\ H^2O = 1008$ la quantità consumata corrisponderebbe a cc. 40 di $^{KOH}/_{10}$, cioè a 4 molecole. In ogni caso dunque si ha neutralità, se quattro dei sei gruppi acidi sono saturati con la potassa, ciò che corrisponde approssimativamente ai valori simili trovati per la diamide.

L'acido riproduce coll'acetato ramico il primitivo sale ramico. Con poco solfato ramico e potassa si ha forte reazione biuretica.

Poliaspartidanilidi ed ammoniaca.

L'*ottaspartidoesanilide* (g. 0,710), composto rinchiudente ancora due gruppi aspartidici accanto a sei aspartanilidici, esposta alla corrente di ammoniaca secca a temperatura media e per parecchie ore, poi lasciata sopra acido solforico nel vuoto per alcuni giorni, ritenne ancora g. 0,009 di ammoniaca. Tale quantità, calcolata per $C^{32}H^{26}N^8O^{17}$, 6 C^6H^7N corrisponde precisamente ad una mol. di ammoniaca. Ma anche questa se ne va lentamente. Ecco il resultato del dosamento dell'azoto, eseguito dopo altri tre giorni:

g. 0,1804 diedero cc. 23, 1 di Az. secco a 17°,1 e 745^{mm} = corr. cc. 21,6 = g. 0,02697 N = 14,95 %.

L'ottaspartidoesanilide rinchiude azoto 14,50 %.
Lo stesso con 1 NH^3 „ „ 15,34 %.

Perciò la metà della molecola di ammoniaca era già eliminata.

Ottaspartido-ottanilide (g. 0,5933) assorbì dopo tro ore a temperatura media g. 0,0046 di ammoniaca, quantità questa non corrispondente nemmeno ad una molecola (calc. g. 0,0066). Essa era del tutto eliminata dopo breve soggiorno nel vuoto secco e probabilmente l'ottanilide non si unisce punto coll'ammoniaca.

L'ammoniaca instabilmente unita colla esanilide sembra legata al carbossile dell' uno dei termini finali della catena poliaspartica e la debole funzione acida di questo carbossile pare indebolirsi dell'altro, a misura che un numero maggiore di molècole di anilina entra a fare parte del ccmposto.

Se nell'azione dell'anilina sulla ottaspartide vengono attaccati in primo luogo i due gruppi aspartidici ammessi come terminali, e se l'ammoniaca non è capace di agire sui sei gruppi mediani, allora, eccetta la monoanilide, nessuna delle altre anilidi dovrebbe prestarsi alla formazione di amidoaspartidanilidi misti.

II. Disamidazione degli acidi poliaspartici.

(con la collaborazione di Vieri Sevieri).

Ai fatti singolari osservati nell'amidazione della ottaspartide fa riscontro una serie di fatti analoghi, che si manifestano nella disamidazione degli acidi poliaspartici.

Tutti sanno essere stato Piria il primo ad eseguire la disamidazione dell'acido aspartico in malico. A questo scopo egli si servì di una soluzione di ossido di azoto nell'acido nitrico di media concontrazione. Mi sono convinto, che questa disamidazione ha luogo e si completa facilmente anche nell'azione del nitrito sodico sopra una soluzione tiepida di acido aspartico. Aggiungendo dell'acetato piombico si separa senz'altro il malato piombico caratteristico, che poi si fa cristallino nel seno del liquido.

Tale sperimento elementare fu fatto per confronto, dopo avere fatto l'osservazione che la disamidazione degli acidi poliaspartici ha luogo con singolare difficoltà e lentezza e che la reazione viene rallentata o anche del tutto impedita in condizioni, che ordinariamente non si oppongono alle disamidazioni. Anche nelle condi-

zioni più favorevoli la disamidazione degli acidi poliaspartici non si fa che per una parte dei gruppi amminici.

L'ottaspartide a freddo non è attaccata dal nitrito sodico, nemmeno in presenza di acido acetico. A caldo si osserva un principio di reazione; che ben presto smette e non continua neppure a bollore. Neanche i vapori rossi agiscono sulla ottoaspartide.

Fu tentato di disamidare l'ottaspartato ammonico per mezzo dei vapori nitrosi a caldo, di distruggere nel tempo stesso l'ammoniaca salificante, per avere finalmente in soluzione soltanto il composto disamidato; ma non si ebbe altro che acido ottaspartico inalterato. Si ebbe lo stesso resultato con una soluzione acquosa mista di ottaspartato potassico e nitrito sodico in eccesso, alla quale si aggiunse acido solforico o nitrico per fare agire i due composti allo stato nascente. La presenza di acidi minerali impedisce la disamidazione od almeno la rende molto difficile, mentre che acido acetico sembra essere di nessuna influenza. Una disamidazione molto incompleta si ebbe poi nella azione dei vapori nitrosi su soluzioni di ottaspartato potassico.

Si vede da ciò che precede che la disamidazione degli acidi poliaspartici si fa con eccezionale difficoltà. L'insuccesso in presenza di acidi minerali forti può forse ancora essere spiegate colla ammissione, che questi acidi si uniscono in un qualche modo coi gruppi aminici, proteggendoli in tale maniera dall'azione dell'acido nitroso. anche se il carattere basico di queste amine è poco pronunziato, come difatti lo è negli acidi poliaspartici; ma si osservi che la disamidazione viene anche assai rallentata dalla presenza di più grandi quantità di solfati o nitrati alcalini.

La disamidazione si fa nel modo più regolare ed uniforme, quando un piccolo eccesso di nitrito si aggiunge a poco a poco e nello spazio di 24 ore alla soluzione acquosa fredda dell'acido ottaspartico libero, così che l'acido nitroso rimane in soluzione e può agire lentamente. L'operazione è lunga, già per questo che si deve muovere dalla poliaspartide, trasformarla in sale potassico e poi in sale ramico, per ottenere da questo la soluzione dell'acido libero per mezzo dell'idrogeno solforato.

La disamidazione conduce ad una soluzione allungata del sale sodico del nuovo acido, che si concentra a B. M., liberandola nel tempo stesso dell'acido nitroso sciolto. Finalmente si preparano i

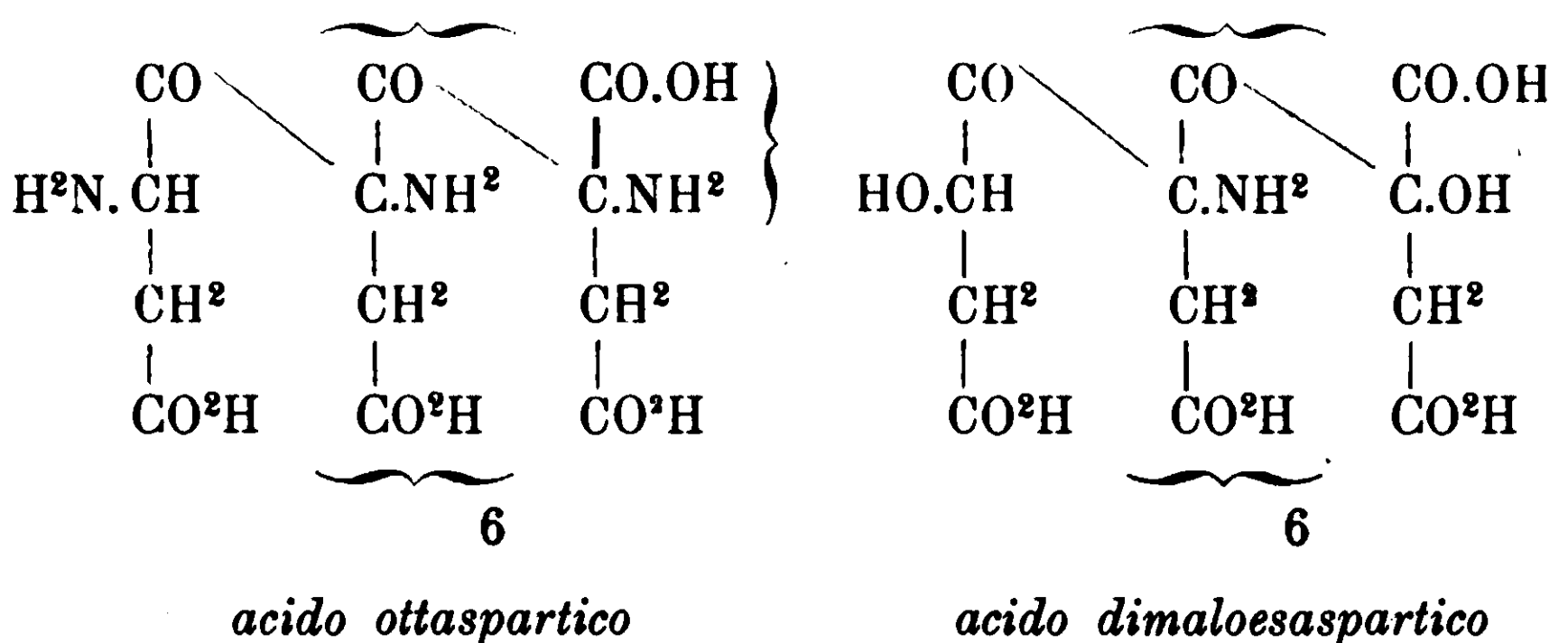
sali di rame o di piombo, aggiungendo le soluzioni dei relativi acetati.

Il resultato più sorprendente è certamente anche in questa serie di ricerche, *che soltanto due gruppi aminici vengono trasformati in ossidrili,* per quanto si adoperi un eccesso di acido nitroso, o si prolunghi la sua azione, o si riscaldi, o si lavori in condizioni atte a favorire una maggiore disamidazione. In seguito alla disamidazione si ha la trasformazione dell' acido *ottaspartico ottobasico* $C^{32}H^{26}(NH^2)^8O^{25}$ in acido *dimaloesaspartico nonobasico* $C^{32}H^{26}(NH^2)^6(OH)^2O^{25}$.

L'aumento della basicità è un fatto importante per stabilire la costituzione del nuovo acido. Il nuovo carbossile non può essere che quello già esistente in uno dei due gruppi aspartici ammessi terminali. Nell'acido ottaspartico la funzione acida di questo carbossile è paralizzata dall' amina vicina nel medesimo gruppo terminale. Il fatto che questo carbossile diviene attivo prova nel tempo stesso che una delle amine disamidate è quella vicina al detto carbossile. Parla questo in favore dell'ammissione che la seconda amina disamidata sia quella dell' altro gruppo aspartico terminale.

Queste considerazioni conducono alle seguenti formole di costituzione:

```
          ⏞                                     ⏞
     CO      CO      CO.OH  )        CO      CO      CO.OH
     |  \    |  \    |      }        |  \    |  \    |
H²N.CH    C.NH²   C.NH²    )   HO.CH    C.NH²   C.OH
     |       |       |               |       |       |
    CH²     CH²     CH²             CH²     CH²     CH²
     |       |       |               |       |       |
    CO²H    CO²H    CO²H            CO²H    CO²H    CO²H
             ⏟                               ⏟
             6                               6
```

acido ottaspartico *acido dimaloesaspartico*

L'acido libero, ottenuto dalla decomposizione del sale ramico per mezzo dell'idrogeno solforato, rimane dopo concentrazione a **B. M.** in forma di uno sciroppo molto acido, che si rappiglia in massa vetrosa igroscopica dopo lungo soggiorno nel vuoto secco. Per l'analisi servirono i sali di rame e di piombo.

Preparato I. Alla soluzione del sale sodico, ottenuta come fu testè indicato, ed appena acidulata di acido solforico, viene aggiunto del solfato ramico. Se il sale in seno del liquido si rappiglia in massa resinosa verde, allora esso non è sufficientemente puro. Per purificarlo si scioglie in poco acido cloridrico molto allungato e si precipita per mezzo della potassa, in modo che una parte del sale rimane ancora in soluzione. La polvere di colore azzurro verdastro, asciugata prima nel vuoto, poi a 105-110^0, si fa verde in seguito alla perdita di una grande quantità di acqua, che non fu determinata.

g. 0,2089 diedero 0,2177 CO^2 e 0,0532 H^2O.
g, 0,2407 diedero cc. 12,5 az. secco a 16^0,5 e 754^{mm} = corr. co. 11,69 = g. 0,01463 N.
g. 0,2089 diedero 0,0733 CuO = 0,0585 Cu.

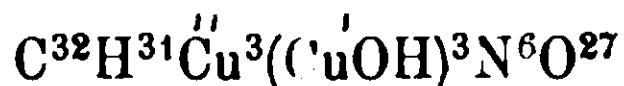
Preparato II. Ottenuto come in I, soltanto fu acidulato con acido acetico e precipitato con acetato ramico. In tale maniera il sale è subito puro e la precipitazione frazionata non è necessaria.

g. 0,2586 diedero 0,2638 CO^2 e 0,0681 H^2O.
g. 0,2745 diedero cc. 13,9 az. secco a 16^0,6 e 759^{mm} = corr. cc. 13,09 = g. 0,0164 N.
g. 0,2783 diedero 0,0965 CuO = 0,077 Cu.

Preparato III. Ottenuto come in II.

g. 0,2738 diedero 0,2828 CO^2 e 0,070 H^2O e lasciarono 0,0931 CuO = 0,0713 Cu.
g. 0,3162 diedero cc. 17,7 az. secco a 17^0,5 e 748^{mm} = corr. cc. 16,37 = g. 0,0205 N.

Riferiti alla formola $C^{32}H^{40}N^6O^{27}$ dell'acido questi valori corrispondono ad un sale parzialmente basico:

$$C^{32}H^{31}\overset{''}{Cu}{}^3(\overset{'}{Cu}OH)^3N^6O^{27}$$

		trovato			media	calcolato
		I.	II.	III.		
%	C	28,42	27,82	28,17	28,14	28,19
	H	2,82	2.93	2,88	2,86	2,49
	N	6,07	5,97	6,47	6,17	6,16
	Cu	28,00	27,67	27,14	27,60	27,88

In condizioni apparentemente identiche, colla sola differenza che la soluzione è stata forse un poco più allungata e minore la quantità di acido acetico aggiunta, fu ottenuto un sale di aspetto identico, ma di composizione un poco differente:

g. 0,2480 diedero 0,2389 CO^2 e 0,0609 H^2O e lasciarono 0,0932 CuO = 0,0744 Cu.

g. 0,2468 diedero cc. 12,5 az. secco e 17°,1 e 756^{mm} = corr. cc. 11,7 = g. 0,0146 N.

Questi valori corrispondono ad un sale più basico

$$C^{32}H^{31}\overset{''}{Cu}{}^2(\overset{'}{Cu}OH)^5N^6O^{27}$$

		Trovato	Calcolato
%	C	26,27	26,30
	H	2,72	2,46
	N	5,92	5,75
	Cu	30,00	30,36

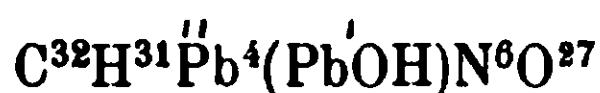
Un sale piombico, precipitato dalla soluzione del sale sodico, acidulata di acido acetico, si presenta in forma di una polvere bianca pesante, che fu parimente disseccata tra 105 e 110°.

g. 0,4516 diedero 0,3174 CO^2 e 0,0794 H^2O.

g. 0,8880 diedero cc. 14,4 Az. secco a 17°,6 e 755^{mm} = corr. cc. 13,43 = g. 0,0168 N.

g. 0,4154 diedero 0,2364 PbO = 0,2194 Pb.

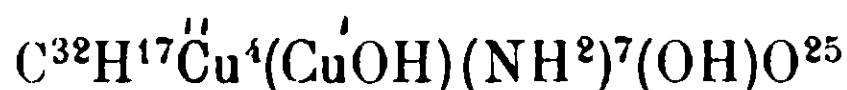
Questi valori conducono alla formola

$$C^{32}H^{31}\overset{''}{Pb}{}^4(\overset{'}{Pb}OH)N^6O^{27}$$

		Trovato	Calcolato
%	C	19,17	19,36
	H	1,95	1,61
	N	4,38	4,23
	Pb	52,80	52,19

Sono stati analizzati ancora parecchi altri sali di rame, ottenuti nei numerosi tentativi di trovare le condizioni migliori per la disamidazione dell' acido ottaspartico e per la totale sua trasformazione in acido ottomalico. Questi sali in molti casi sembrano essere stati delle mescolanze. Nel seguente quadro i resultati finali di sole tre di queste analisi sono confrontati con tre calcoli, di cui si dirà subito il significato. Le analisi si riferiscono a tre differenti preparati;

		Analisi			Calcolo		
		I.	II.	III.	A	B	C
%	C	28,54	28,96	28,00	30,39	29,37	28,35
	H	3,09	2,91	2,78	2,61	2,66	2,59
	N	7,71	7,70	6,75	7,75	7,60	6,98
	Cu	25,40	26,53	27,43	25,04	25,88	27,37

Queste analisi appartengono ad una prima serie; esse furono eseguite quando ancora non erano conosciuti gli' ostacoli che si oppongono alla disamidazione ed anzi non si credeva nemmeno, che ve ne fossero. Le percentuali di azoto e di rame nelle analisi I e II non sono molto discóste dai valori richiesti dal sale ramico dell'acido monomalo eptaspartico (calcolo A)

$$C^{32}H^{17}\overset{''}{Cu}{}^{4}(\overset{'}{Cu}OH)(NH^{2})^{7}(OH)O^{25}$$

acido questo che si poteva formare come primo prodotto della disamidazione. In seguito il carbonio sempre trovato troppo basso diede luogo a dubbj. Più tardi, come nell' analisi III ed altre simili, anche l'azoto fu trovato in difetto ed intanto era stato bene stabilito, che sole due amine dell' acido ottaspartico si prestano alla disamidazione. Tutto questo diede luogo al dubbio che la prima serie di analisi in parte si riferisse a mescolanze di due sali.

I calcoli B e C esprimono la composizione di tali mescolanze e cioè

	calcolo B	calcolo C
$C^{32}H^{31}\overset{''}{Cu^{2}}(\overset{'}{Cu}OH)^{5}N^{6}O^{27}$	1 mol.	2 mol.
	con	con
$C^{32}H^{34}Cu^{4}N^{8}O^{25}$	1 mol.	1 mol.

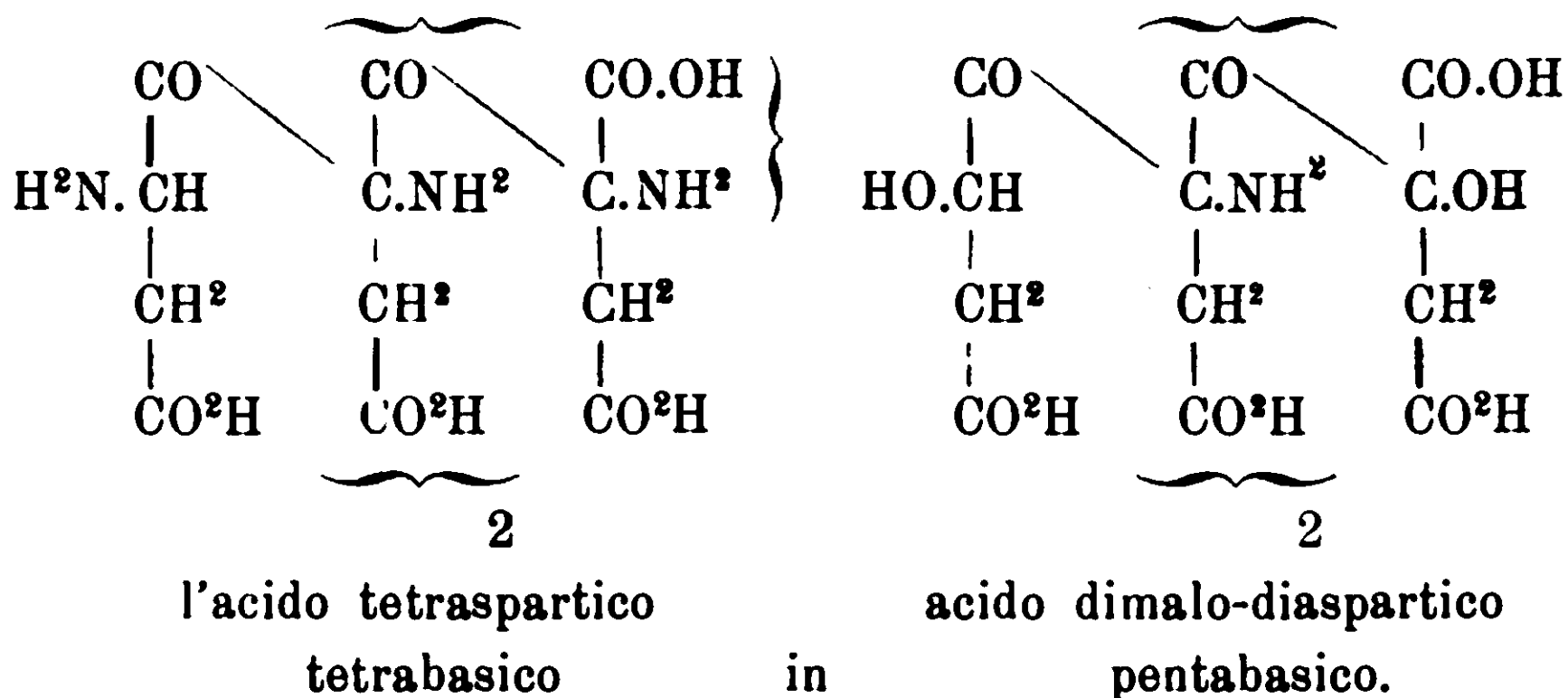
Si vede che questi calcoli si accompagnano abbastanza bene con le analisi eterogenee. Gli acidi separati da questi sali di rame erano di fatti capaci di ulteriore disamidazione.
Senza dubbio un acido monomaloeptaspartico potrà essere ottenuto nelle condizioni a ciò adatte, ma visto il confronto sopracitato e viste le analisi sempre difettose per l'uno e l'altro dei componenti, non credo sino ad ora di averlo avuto fra le mani. Più probabile egli è che si tratti qui di miscugli, per i quali un buon metodo di separazione non è peranco stato trovato. Si aggiunga che gli acidi di questi sali ramici sono stati preparati per mezzo di una disamidazione eseguita piuttosto rapidamente ed a caldo, in condizioni cioè, che più tardi si sono mostrate inadatte alla completa disamidazione di due gruppi NH^2, che si può raggiungere come resultato costante e finale di operazioni ben riuscite.

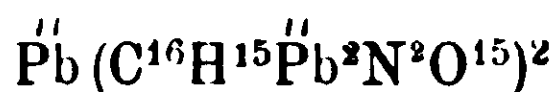
Disamidazione dell'acido tetraspartico.

L'acido tetraspartico si disamida più facilmente che non l'ottaspartico, forse perchè sta già più vicino all'acido aspartico, forse anche perchè si può qui servirsi dell'acido puro e cristallizzato, come esso viene ricavato dalla lavorazione dei prodotti primari. L'operazione viene eseguita come quella descritta per l'acido ottaspartico; del resto l'operazione può essere condotta un po più rapidamente ed anche a leggiero calore. Anche nelle condizioni più favorevoli ad una disamidazione più avanzata, pure per l'acido tetraspartico non si può raggiungere la disamidazione *di più di due gruppi* NH^2.

Per le considerazioni esposte per l'acido ottaspartico si deve ammettere che i due gruppi malici prodotti siano i due termini finali della catena e perciò si trasforma

$$
\begin{array}{cccc}
 & \overbrace{\qquad\qquad}^{} & & \\
CO & CO & CO.OH & \\
| & | & | & \\
H^2N.CH & C.NH^2 & C.NH^2 & \\
| & | & | & \\
CH^2 & CH^2 & CH^2 & \\
| & | & | & \\
CO^2H & CO^2H & CO^2H & \\
 & \underbrace{\qquad\qquad}_{2} & &
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ccc}
 & \overbrace{\qquad\qquad}^{} & \\
CO & CO & CO.OH \\
| & | & | \\
HO.CH & C.NH^2 & C.OH \\
| & | & | \\
CH^2 & CH^2 & CH^2 \\
| & | & | \\
CO^2H & CO^2H & CO^2H \\
 & \underbrace{\qquad\qquad}_{2} &
\end{array}
$$

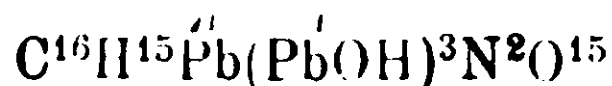
l'acido tetraspartico tetrabasico in acido dimalo-diaspartico pentabasico.

Il prodotto della reazione viene evaporato a B. M. e nel tempo stesso liberato dall'acido nitroso e poi debolmente acidulato di acido acetico. Aggiungendo acetato ramico, il primo precipitato si ridiscioglie nell'eccesso del sale sodico, ma in questo caso il sale ramico si separa assai incompletamente, anche dopo l'aggiuuta di un eccesso di acetato ramico, sia perchè il sale doppio non viene ulteriormente decomposto, sia perchè il sale ramico è già più solubile negli acetati alcalini, come avviene per l'aspartato e per il malato ramico. Per questa ragione le analisi furono eseguite sopra il sale piombico. Esso forma una polvere bianca pesante, la quale si colora in giallo, se si rende anidra fra 100 e 110°. La sua composizione è quella del sale normale pentabasico dell'acido dimalodiaspartico:

$$\overset{\prime\prime}{Pb}(C^{16}H^{15}\overset{\prime\prime}{Pb}{}^{2}N^{2}O^{15})^{2}$$

g. 0,4339 diedero 0,2441 PbO = 0,2265 Pb.

g. 0,6921 diedero cc. 17,7 Az. secco a 11° e 762^{mm} = corr. cc. 17,05 = g. 0,0213 N.

		trovato	calcolato
°/₀	Pb	52,14	52,20
	N	2,82	3,08

Un secondo sale piombico, ottenuto da soluzione più allungata, è un sale basico:

$$C^{16}H^{15}\overset{\prime\prime}{Pb}(\overset{\prime}{Pb}OH)^{3}N^{2}O^{15}$$

g. 0,6127 diedero 0,3167 CO^2 e 0,0705 H^2O.
g. 0,5720 diedero cc. 9,5 Az. secco a 22°,3 e 756^{mm} = corr. cc. 8,74 = g. 0,011 N.
g. 0,5142 diedero 0,3365 PbO = 0,3123 Pb.

		trovato	calcolato
%	C	14,10	14,18
	H	1,27	1,32
	N	1,92	2,06
	Pb	60,7[illegible]	61,15

Come è stato detto più in alto, il sale ramico dell'acido dimalodiaspartico si depone molto incompletamente, essendo troppo solubile nei sali alcalini dello stesso acido. Una piccola quantità, disseccata a 100°, conteneva il 28,44 % di rame, valore questo che si avvicina alla composizione di un sale

$$C^{16}H^{15}\overset{\prime\prime}{Cu}^2(Cu.OH)N^2O^{15}$$

che richiede il 28,52 % di rame.

Gli acidi maloaspartici danno con pochissimo solfato ramico e potassa la reazione intensamente violetta. I sali ramici invece, contenenti troppo rame, si sciolgono in potassa con colore azzurro, che appena volge al violetto.

I composti descritti in questa e nella precedente memoria fanno parte dei composti organici più complicati ottenuti per sintesi e la di cui costituzione sembra completamente spiegata. Questa costituzione però non rinchiude nessuna spiegazione per il fatto bene stabilito, che ognuno degli otto gruppi aspartidici della ottaspartide si unisce facilmente con una molecola di anilina o di fenilidrazina, mentre che dall'altra parte tutto il complesso non si combina che con sole due molecole di ammoniaca, fissate probabilmente nei due termini finali della catena poliaspartica. Persino la stessa differenza tra gruppi finali e mediani (interni) non è che una ipotesi inerente al nostro modo di scrivere le formole, senza che con questo apparisca più comprensibile, come sei gruppi aspartici non si prestino a certe reazioni. È da sperare, che una teoria

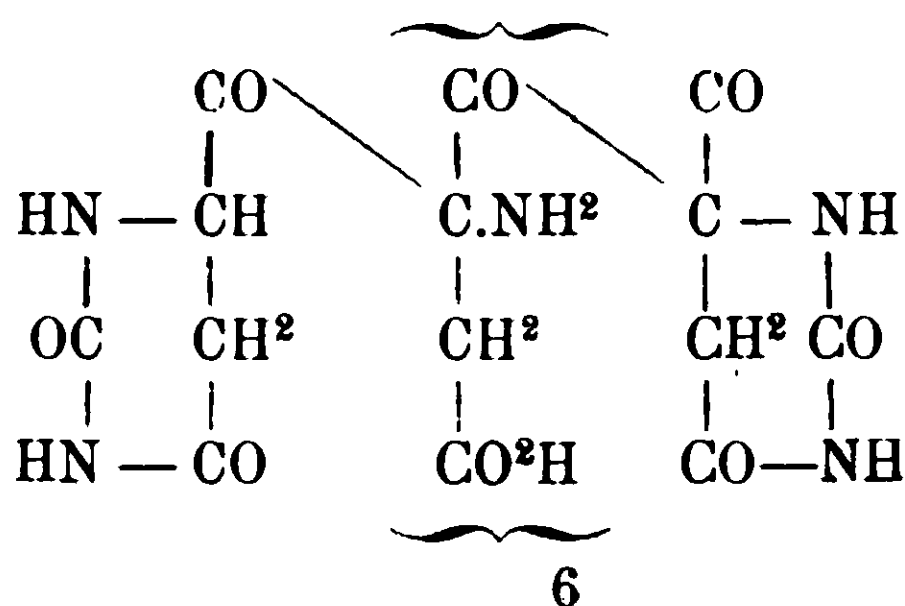
intorno alla ripartizione dei componenti nello spazio e fondata su dei fatti di un ordine più generale, possa in avvenire procurarci qualche idea nuova riguardo a queste condizioni ed avvicinarci di più in più ad una spiegazione di questi fatti singolari.

Astrazion fatta dalla disposizione tridimensionale dei componenti, potrebbe qui avere influenza anche la *massa molecolare* dei singoli corpi agenti. Un ostacolo inerente ad una data forma di disposizione locale dei costituenti potrebbe essere vinto dalla massa molecolare più grande dell'anilina o della fenilidrazina, mentre che a ciò non basta la massa minore della molecola dell'ammoniaca. Quesiti di quest'ultimo genere sono sin d'ora capaci di essere sottoposti ad una discussione sulla base dello sperimento e spero in non molto tempo di potere riferire intorno a ricerche principiate in questo indirizzo (1).

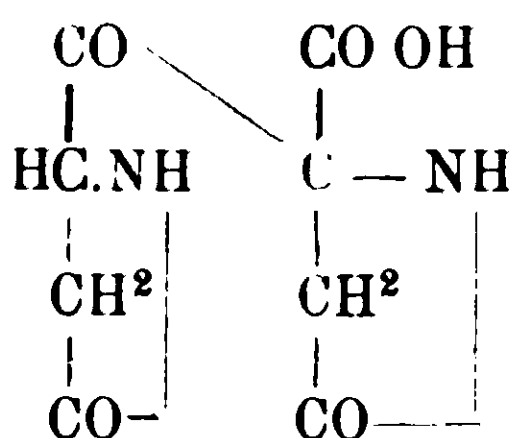
Qualunque siasi la causa della amidazione limitata delle poliaspartidi, tanto pare evidente che deve essere la medesima causa, che fa sì che anche la disamidazione si estenda a soli due gruppi, ammessi terminali, dell'acido ottaspartico. La stessa causa potrà spiegare, perchè la decomposizione dell'ottoaspartato ottopotassico per mezzo dell'acido acetico si rende molto difficile, una volta che l'eliminazione della base è arrivata sino al sale bipotassico. In questi fatti rientra pure l'osservazione di Grimaux (l. c.) intorno all'azione dell'urea fusa sull'anidride insolubile preparato col metodo di Schaal. Per quanto sia in eccesso l'urea, *soltanto due molecole* di essa agiscono su una molecola di ottaspartide.

Dietro le considerazioni esposte in questa memoria al composto colloide, analizzato da Grimaux, spetterebbe la composizione di un *acido diureidoottaspartico* della costituzione:

(1) Di questa parte della ricerca sta occupandosi il Dott. Mario Betti. Studiando nel tempo stesso il portamento di diamine aromatiche, egli ha trovato che la Metatoluilendiamina e la benzidina entrano nella ottoaspartide un poco più difficilmente che non l'anilina, ma sempre con più di due molecole. Anche la benzilamina, per quanto amina quasi alifatica, mostra in questo caso il portamento delle amine aromatiche isomeriche. L'amilamina, della quale si poteva supporre maggiore analogia coll'ammoniaca, si unisce anch'essa con più di due sue molecole ad una molecola di ottoaspartide.

```
      CO\      CO\      CO
      |  \     |  \     |
HN — CH   C.NH²    C — NH
|     |     |        |    |
OC   CH²   CH²     CH² CO
|     |     |        |    |
HN — CO    CO²H    CO—NH
                6
```

In seguito alla decomposizione dell'eccesso di urea si svolge in questa reazione una grande quantità di ammoniaca. Ma neppure in questo stato nascente essa agisce amidando sui sei gruppi a-spartidici mediani. In presenza di pochissima acqua l'ammoniaca salifica invece questi sei gruppi e, nella susseguente azione dell'acido acetico, li trasforma in residui aspartici. Soltanto in questo modo si spiega che, partendo dalla ottoaspartide, si arriva ad un derivato ureico dell'*acido* ottoaspartico.

Il prodotto della disidratazione dell'acido aspartico, eseguita col metodo descritto, consiste in un miscuglio di ottaspartide e tetraspartide e sino ad ora non vi ho trovato il primo termine di disidratazione, la *diaspartide*.

```
CO \      CO OH
|    \    |
HC.NH     C — NH
|     |   |     |
CH²   |   CH²   |
|     |   |     |
CO————    CO————
```

Non è improbabile che nella formazione delle poliaspartidi, l'acido aspartico fattosi otticamente inattivo sui 170° produca prima questa diaspartide, di cui poi due molecole, con eliminazione di acqua, si uniscono in tetraspartide e che soltanto per mezzo della concatenazione di due tetraspartidi si raggiunga finalmente l'ottaspartide, che pare rappresentare il limite della concatenazione dei resti aspartici. Spingendo la temperatura anche sino a 240°, non ho potuto trovare un composto più condensato.

La diaspartide ed il relativo acido diaspartico avrebbero una

importanza particolare per le ricerche su questo gruppo di composti, già anche per la ragione, che i composti diaspartici, stando più vicini all'acido aspartico ed all'asparagina, presenteranno forse delle proprietà fisiche meglio pronunziate, che non i composti maggiormente condensati. Corpi che per la loro composizione si approssimano a quella della diaspartide sono stati già ottenuti da *Schaal* dall'asparagina, da Dessaignes (1850) e da Pasteur (1851) dal malato ammonico. Sovrascaldando il malato ammonico a seconda delle indicazioni di Pasteur ho avuto il corpo bruno amorfo da lui descritto, che coll'idrolisi si trasforma in parte in acido aspartico inattivo. È una sostanza che non sono riuscito a scolorare e che non possiede le proprietà che si potrebbero aspettare nella diaspartide.

Farò altri tentativi per arrivare alla diaspartide partendo dall'acido aspartico e cambiando le condizioni di disidratazione. È da prevedersi che la diaspartide condurrà per amidazione ad una diasparagina, e per disamidazione ad un acido dimalico e contribuirà poi alla soluzione di altri quesiti, che si legano alle ricerche sui composti poliaspartici.

Firenze. Istituto di Studi superiori.

Sopra l'azione del cloruro di solforile sugli ossibenzoati alchilici;

di G. MAZZARA.

(*Giunta l'8 aprile 1899*).

L'azione del cloruro di solforile sopra gli eteri composti degli acidi ossibenzoici, cioè a dire, sui composti provenienti dalla sostituzione dell'atomo di idrogeno del gruppo carbossilico mediante un radicale alcoolico, fu iniziata, insieme ad altre, contemporaneamente alla pubblicazione del dicloroparacresol da me fatta in collaborazione col Dott. Zanardi [1]. Queste ricerche ebbero per iscopo

[1] Gazz. chim. 26. II. 399.

di raccogliere nuovi fatti, persuaso che il dicloroderivato, non suffragato da altre esperienze, non offriva materiale sufficiente per discutere l'ipotesi della funzione desmatropica chetonica dei fenoli monovalenti, che era stata allora emessa dal professore Peratoner.

Prima di passare a discutere le ricerche, che sono oggetto di questa nota, crede opportuno di far rilevare all' egregio collega Peratoner che la sua meraviglia, per essere io entrato in questo ordine di studi, mi sembra poco fondata. Infatti egli non ha tenuto conto che io, per quanto alieno per animo dall'entrare nel campo altrui, vi fui condotto per neoessità di cose dallo studio dei derivati alogenici del carbazol, studio il quale mi fece prevedere che i limiti di clorurazione dei fenoli dovevano essere molto più estesi di quelli da lui stabiliti, e ciò indipendentemente dalla considerazione che un'ipotesi di indole così generale, come quella della funzione dei fenoli, autorizzava, a mio credere, chiunque, dopo due anni di abbandono, a controllarla sia direttamente, sia per via indiretta.

Per diverse ragioni indipendenti dalla mia volontà, queste ricerche dovettero subire delle interruzioni, di guisa che quelle concernenti i fenoli in gran parte sono state prevenute dal recente lavoro del professore Peratoner ([1]).

Quantunque le esperienze sulla clorurazione degli eteri composti dei fenoli (acetati e benzoati) intraprese dal prof. Peratoner, e degli acidi ossibenzoici, come era stato provato anche da me, ci abbiano portato a risultati negativi (non lasciandosi tali composti clorurare dal cloruro di solforile per la presenza del gruppo acido anche nel caso che si trovi libero l'ossidrile) pure ho voluto provare se gli ossibenzoati alchilici, in cui la natura acida del gruppo COOH viene grandemente affievolita dal radicale alcoolico, sieno capaci di comportarsi, di fronte al predetto cloruro acido, come fenoli, cioè a dire di trasformarsi in cloroderivati. L'esperienza ha confermato pienamente la mia previsione ed in questa nota espongo i risultati ottenuti facendo agire il cloruro di solforile sul salicilato etilico, riserbandomi di rendere di pubblica ragione, quanto prima, quelli concernenti gli altri due isomeri (acidi meta- e paraossibenzoico).

([1]) Gazz. chim. 28. I. 197.

Salicilato etilico.

Il salicilato etilico si prepara o facendo agire una corrente di acido cloridrico sulla soluzione alcoolica dell'acido salicilico o, secondo Cabours, distillando una miscela di alcool assoluto, di acido salicilico e di acido solforico a 66°. Il primo metodo è poco pratico per preparare una discreta quantità di etere; il secondo presenta l'inconveniente che una parte del prodotto si resinifica. Per preparare l'etere etilico dall'acido salicilico ho seguito il metodo che si applica per la preparazione del benzoato etilico. A tal'oupo ho riscaldato per quattro ore, in un pallone conginnto ad un apparecchio a ricadere, un miscuglio di grammi 112 di acido salicilico, gr. 200 di alcool assoluto, e di gr. 20 di acido solforico concentrato. Il prodotto della reazione, liberato dall'eccesso di alcool distillandolo a bagno-maria, venne trattato fino a reazione alcalina con una soluzione diluita di carbonato sodico. Si separò così l'etere che venne ulteriormente purificato per distillazione.

5-clorosalicilato etilico

$$C_6H_3 . Cl . OHCOOC_2H_5$$

Sopra gr. 25 di salicilato etilico, posti in un pallone munito di un apparecchio a ricadere, si fanno sgocciolare per mezzo di un imbuto a rubinetto ed agitando di tanto in tanto, gr. 20 di cloruro di solforile; cioè una molecola del primo per una dell'altro. La reazione, che non tarda a manifestarsi, procede regolarmente con leggiero innalzamento di temperatura mentre il liquido assume una colorazione giallastra. Dopo circa 12 ore il prodotto della reazione si scalda qualche ora a bagno-maria, ed indi si lava con una soluzione diluita di carbonato sodico. Esso distilla attorno a 245° decomponendosi parzialmente e viene trasportato dal vapor d'acqua. Abbandonato per qualche tempo a sè stesso in un ambiente freddo si rapprende in una massa cristallina, la quale, ope-

rando a bassa temperatura, si può separare dalla parte liquida spremendola tra carta. I cristalli si purificano sciogliendoli ripetute volte in alcool bollente e raffreddando fortemente la soluzione da cui si separano in forma di lunghi aghi splendenti che talvolta si riuniscono fra di loro e che fondono a 25°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,5883 di sostanza diedero gr. 1,1667 di anidride carbonica e gr. 0,2451 di acqua.

Gr. 0,2120 di sostanza diedero gr. 0,1545 di cloruro d'argento.

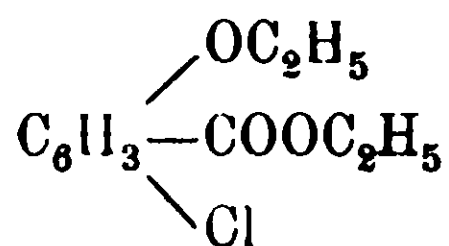
E così su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3ClOHCOOC_2H_5$
Carbonio	54,07	53,86
Idrogeno	4,65	4,48
Clero	18,01	17,70

Il migliore metodo per avere quest'etere, allo stato puro ed in quantità quasi teorica, consiste nel saponificare direttamente il prodotto della reazione ed eterificare coi soliti metodi l'acido che così si ottiene dopo di averlo ricristallizzato dall'acqua. Devo peraltro a questo proposito far osservare che se si fa passare dell' acido cloridrico gassoso nella soluzione alcoolica dell' acido proveniente dalla saponificazione dell'etere in parola, si separano dei cristalli di acido inalterato perchè si rende insolubile nell'alcool saturo di acido cloridrico.

Per le considerazioni che esporrò in seguito in quest'etere l'atomo di cloro si trova nel posto para rispetto all'ossidrile.

5-cloroetilsalicilato etilico

$$C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \\ Cl \end{cases}$$

Quest'etere è stato preparato riscaldando per tre ore in tubo

chiuso il 5-clorosalicilato etilico con idrato potassico e ioduro etilico in presenza di alcool assoluto. Il 5-cloroetilsalicilato etilico bollè a 226° sotto la pressione di 55^{mm}. Raffreddato con sale e neve si rapprende in una massa cristallina che a temperatura ordinaria torna a liquefarsi.

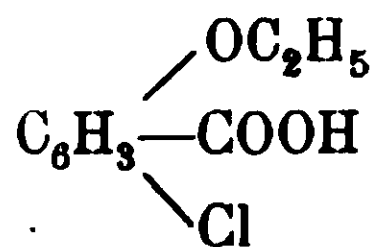
L'analisi ha dato questi risultati:

Gr. 0,4517 di sostanza diedero gr. 0,9424 di anidride carbonica e gr. 0,2290 di acqua.

Su 100 parti:

	trovato	calcolato per la formula precedente
Carbonio	56,89	57,76
Idrogeno	5,62	5,68

Acido 5-cloroetilsalicilico

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\\Cl\end{cases}$$

È stato ottenuto saponificando con una soluzione di potassa al 40 %, sotto leggiero riscaldamento, il 5-cloroetilsalicilato etilico. Cristallizzato due volte dall'alcool diluito si presenta in laminette bianche splendenti fusibili a 118°.

All'analisi:

Gr. 0,2755 di sostanza diedero gr. 0,5464 di anidride carbonica e gr. 0,1203 di acqua.

Su 100 parti:

	trovato	calcolato per la precedente formola
Carbonio	54,06	53,86
Idrogeno	4,82	4,48

Il 5-clorosalicilato etilico riscaldato per 5 ore in tubo chiuso

con un eccesso di ammoniaca alcoolica si trasforma nella 5-cloro-salicilammide $C_6H_3Cl.OH.CONH_2$ che cristallizzata varie volte dal benzolo bollente si separa in pagliette bianche splendenti fusibili a 223°,5-224°. Il punto di fusione di questa sostanza coincide con quello della clorosalicilammide ottenuta da Smith e Macchall [1], riscaldando con ammoniaca alcoolica l'etere metilico dell'acido 5-clorosalicilico [2].

Il 5-clorosalicilato etilico riscaldato per qualche tempo a bagno-maria con una soluzione di idrato potassico al 40 °/₀ si saponifica. L'acido che si separa dalla soluzione alcalina dopo l'aggiunta di acido cloridrico od anche solforico diluito, cristallizzato dall'acqua bollente si presenta in lunghi aghi incolori fusibili a 172° e che in soluzione acquosa dànno una colorazione rosso-violetta coi sali ferrici. Per queste proprietà esso è identico a quello che hanno ottenuto, assieme all'acido diclorosalicilico, Smith e Macchall [3], e pel quale si ammette la posiziono para dell'atomo di cloro rispetto all'ossidrile.

Soltanto i citati autori dànno l'etere etilico dell'acido 5-cloro-salicilico come fusibile a 110°, mentre io l'ho trovato fusibile a 25°. Di fronte a tale rilevante differenza, nonostante le proprietà perfettamente concordanti della clorosalicilamide e dell'acido clorosalicilico, ho creduto opportuno di trasformare il mio acido nel corrispondente etere metilico che secondo Smith e Macchall fonde a 48°.

Ho raggiunto questo intento seguendo due vie diverse; e cioè ho fatto agire direttamente, secondo le prescrizioni citate per l'etere etilico, il cloruro di solforile sul salicilato di metile; nel secondo caso ho trasformato in etere metilico l'acido proveniente dalla saponificazione dell'etere etilico fusibile a 25°. Con tutti e due i metodi ho ottenuto un etere metilico che cristallizza in aghi fusibili a 48°,5 e che riscaldato con ammoniaca alcoolica si trasforma nella clorosalicilammide fusibile a 223°.

Un altro argomento importante a conferma del punto poco ele-

(1) Berichte XI. 1225.

(2) Gli autori la descrivono cristallizzata in forma di aghi perchè probabilmente la ottennero dall'acqua o dall'alcool diluito.

(3) Berichte, loc. cit.

vato di fusione dell'eterc etilico da me descritto, si rileva dal seguente quadro, ove si vede che gli eteri etilici sono generalmente liquidi, e che quelli solidi fondono a temperature più basse dei corrispondenti eteri metilici.

5-clorosalicilato etilico	fusibile a 25°.
5-clorosalicilato metilico	„ „ 48°,5
6-clorometaossibenzoato etilico	liquido
6-clorometaossibenzoato metilico	fusibile a 100°
Clorometaossibenzoato etilico	liquido
Clorometaossibenzoato metilico	fusibile a 68°
3-cloroparaossibenzoato etilico	fusibile a 78°
3-cloroparaossibenzoato metilico	„ „ 107°.

Gli eteri metilici ed etilici degli acidi clorometa- e cloroparaossibenzoici sono stati da me studiati e saranno descritti in una prossima nota.

Da tutti qnesti fatti sono portato a concludere che il punto di fusione, 110°, dato all' etere etilico dell' acido 5-clorosalicilico è erroneo.

Ho voluto ancora tentare di preparare col metodo di Hübner e Brenken [1] l'acido clorosalicilico e trasformarlo nel corrispondente etere etilico, ma le difficoltà che si presentano nel separare l'acido monoclorosalicilico dall'acido diclorosalicilico, che contemporaneamente si forma nell'azione diretta del cloro sull'acido salicilico, nonostante le ripetute prove, mi hanno distolto da tale proponimento.

È degno di menzione che facendo agire un eccesso di cloruro di solforile sul salicilato etilico non si forma nemmeno in traccio acido diclorosalicilico. Questa inattività del cloruro di solforile verso l'acido clorosalicilico formatosi, ci offre un mezzo assai comodo per ottenere facilmente dai salicilati alchilici l'acido 5-closalicilico allo stato puro ed in quantità quasi teorioa.

(1) Berichte, 6, 174.

Da quanto ho precedentemente esposto si rileva che, per l'azione del cloruro di solforile, si forma solamente l'etere etilico dell'acido 5-clorosalicilico.

Sotto questo punto di vista il salicilato etilico si comporta come il fenolo ordinario che toglie un solo atomo di cloro al cloruro di solforile per formare paraclorofenol.

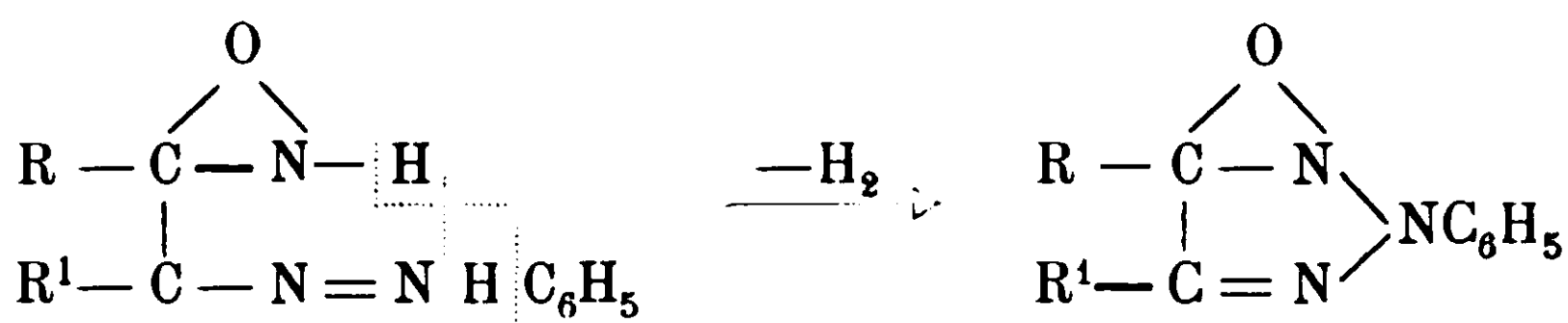
Parma. Istituto chimico della R. Università. 5 Aprile 1899.

Ossidazione delle idrazossime;

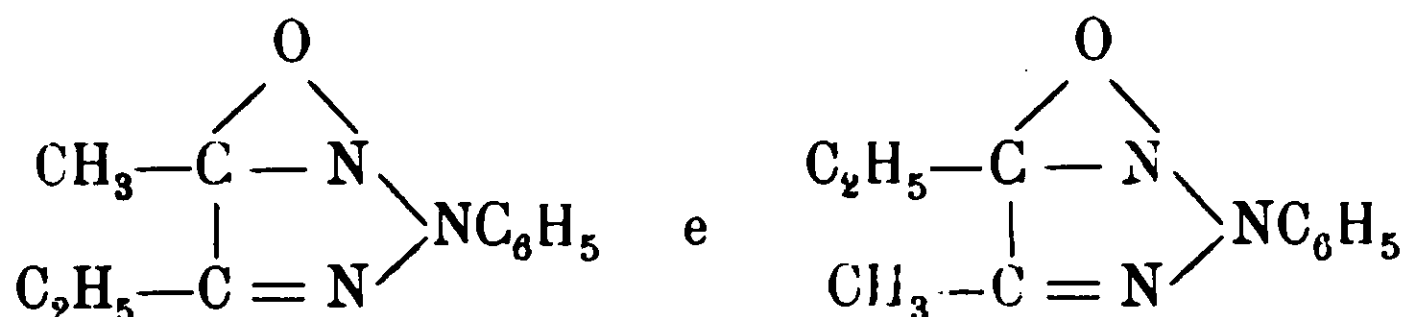
nota IV di GIACOMO PONZIO.

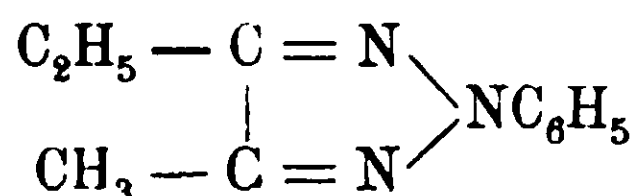
(*Giunta il 6 aprile 1899*).

In questa nota esamino il caso speciale dell'ossidazione delle due idrazossime di uno stesso α-dichetone dissimmetrico e precisamente dell'acetilpropionile $CH_3 \,.\, CO \,.\, CO \,.\, C_2H_5$. Anche qui le reazioni si compiono esattamente nel senso indicato nelle mie precedenti memorie [1]:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; O \\ \;\; / \;\; \backslash \\ R - C - N - H \\ \quad\;\; | \\ R^1 - C - N = N\; H\; C_6H_5 \end{array} \quad \xrightarrow{-H_2} \quad \begin{array}{l} \quad\;\; O \\ \;\; / \;\; \backslash \\ R - C - N \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\quad NC_6H_5 \\ R^1 - C = N \diagup \end{array}$$

ottenendosi dalla β,α-acetilpropionilidrazossima $CH_3 \,.\, C(NOH) \,.\, C(N_2HC_6H_5) \,.\, C_2H_5$ il 2-metil-3-etil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo e dalla α,β-acetilpropionilidrazossima $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(NOH).C_2H_5$ il 2-etil-3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo.

Come si poteva prevedere, tutte e due queste basi:

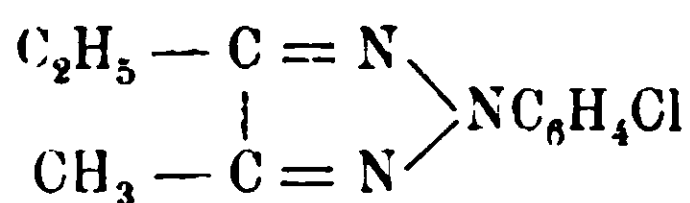
$$\begin{array}{l} \qquad\quad O \\ \qquad / \;\; \backslash \\ CH_3 - C - N \diagdown \\ \qquad\;\; | \qquad\; NC_6H_5 \\ C_2H_5 - C = N \diagup \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} \qquad\quad O \\ \qquad / \;\; \backslash \\ C_2H_5 - C - N \diagdown \\ \qquad\;\; | \qquad\; NC_6H_5 \\ CH_3 - C = N \diagup \end{array}$$

danno per riduzione lo stesso metiletilfenilcsotriazolo:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - C = N \diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\; NC_6H_5 \\ CH_3 - C = N \diagup \end{array}$$

già descritto da Pechmann [2]; e per azione dell'acido cloridrico in

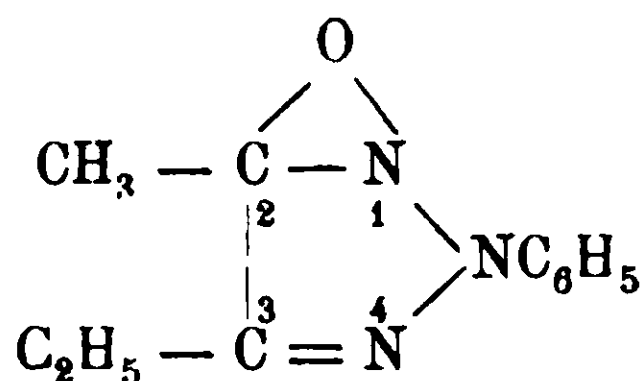
[1] Gazz. Chim. **28**, I, 178, (1898), e **29**, I, 277 e 283, (1899).

[2] Annalen **262**, 812, (1891).

tubo chiuso lo stesso clorometiletilfenilosotriazolo:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - C = N \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; \rangle NC_6H_4Cl \\ CH_3 - C = N \end{array}$$

di cui mi occuperò più oltre.

2-METIL-3-ETIL-n-FENIL-1,2-OSSI-PIRRO-1,4-DIAZOLO

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\;\; O \\ \quad\quad\quad\;\; / \quad \backslash \\ CH_3 - C - N \\ \quad\quad\quad |^2 \quad {}^1 \backslash \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\;\; \rangle NC_6H_5 \\ \quad\quad\quad |^3 \quad {}^4 / \\ C_2H_5 - C = N \end{array}$$

Si prepara ossidando la β, α-acetilpropionilidrazossima con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica nel modo più volte indicato. Eliminato il solvente si estrae il residuo con acqua bollente: però in questo caso essendo la base assai poco solubile conviene ripetere il trattamento molte volte. Svaporando poi l'acqua a bagno maria si ottiene un olio appena colorato che a poco a poco si rapprende in una massa cristallina, la quale rappresenta il 60 % dell' idrazossima impiegata. Il 2-metil-3-etil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo cristallizzato dagli eteri di petrolio bollenti fra 50° ed 80°, e decolorato con carbone animale, forma splendidi prismi, appena giallognoli e fusibili a 43-44°.

I. Gr. 0,2244 di sostanza fornirono gr. 0,1525 di acqua e gr. 0,5327 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,2806 di sostanza fornirono c.c. 50,5 di azoto ($H_0 = 743,04$, $t = 15^0$) ossia gr. 0,058144.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O$
	I.	II.	
Carbonio	64,74	—	65,02
Idrogeno	6,65	—	6,40
Azoto	—	20,72	20,67

È solubile a freddo in tutti i solventi organici ordinari, eccetto gli eteri di petrolio, ed è pure un po' solubile nell'acqua a caldo

Il suo *cloridrato* $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3O) . C_6H_5 . HCl$ si ottiene facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso secco nella soluzione eterea della base e si presenta in prismetti bianchi. Raccolto ed analizzato rapidamente dimostra di contenere una sola molecola di acido cloridrico, il che prova che il 2-metil-3-etil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo è una base monoacida. Lasciato all'aria perde lentamente acido cloridrico, la sua decomposizione invece è istantanea trattandolo con acqua, per il che si separa la base allo stato libero.

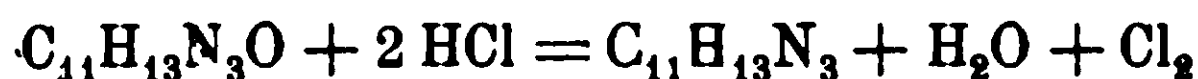
Gr. 0,4834 di sostanza sciolti in acqua furon saturati da 20 c. c. di soluzione decinormale di idrato potassico, (indicatore: fenolftaleina), corrispondenti a gr. 0,0071 di cloro.

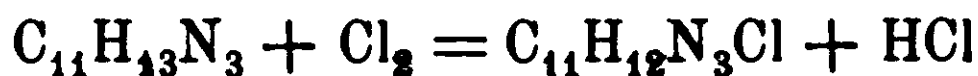
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}N_3OCl$
Cloro	14,68	14,82

Il 2-metil-3-etil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo sciolto in acido cloridrico concentrato e trattato con zinco in granuli si riduce a *metiletilfenilosotriazolo* $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3) . C_6H_5$ il quale si separa allo stato liquido man mano che si forma. Scaldato in tubo chiuso con acido cloridrico fumante ($d = 1,20$) per 8 ore a 150^0 si trasforma parzialmente in clorometiletilfenilosotriazolo (fusibile a 81^0) e per la massima parte vien ridotto a metiletilfenilosotriazolo (il quale fu riconosciuto comprimendo fra carta il prodotto della reazione e trasformando poi la parte oleosa nel mononitroderivato dell'osotriazolo fusibile a $127\text{-}28^0$).

Anche qui, come pei suoi omologhi inferiori di cui mi sono già occupato, si deve ammettere che l'acido cloridrico agisca sul 2-metil-3-etil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo riducendolo dapprima a metiletilfenilosotriazolo:

$$C_{11}H_{13}N_3O + 2\,HCl = C_{11}H_{13}N_3 + H_2O + Cl_2$$

il quale poi viene parzialmente clorurato e trasformato in clorometiletilfenilosotriazolo :

$$C_{11}H_{13}N_3 + Cl_2 = C_{11}H_{12}N_3Cl + HCl$$

Però si vede che la reazione va diventando sempre meno completa col crescere del peso molecolare della base su cui si opera; infatti mentre nelle medesime condizioni il 3-metil-n-fenil-1,2-ossipirro-1,4-diazolo era tutto trasformato nell' osotriazolo clorurato corrispondente, il dimetilderivato lo era in proporzione notevole, ed infine il metiletilderivato soltanto in piccola parte.

2-metil-3-etil-nitrofenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo — $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3O) . C_6H_4.NO_2$—Si forma sciogliendo a freddo il 2-metil-3-etil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo nell' acido nitrico concentrato ($d = 1,52$) e cristallizza dall'alcool, dove è abbastanza solubile a caldo e poco a freddo, in laminette giallognole fusibili a 131°.

Gr. 0,2257 di sostanza fornirono c. c. 43,5 di azoto ($H_0 = 744,04$, $t = 13°$), ossia gr. 0,050589.

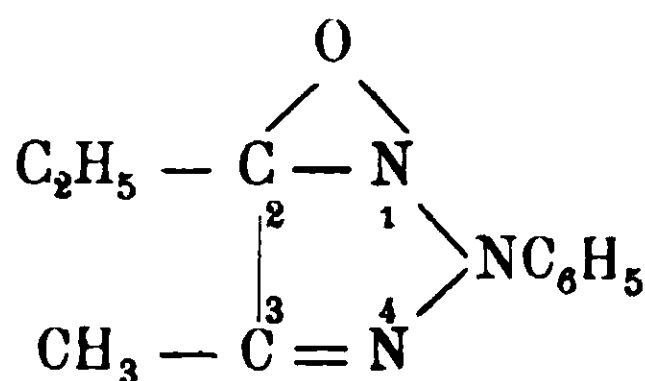
Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_4O_3$
Azoto	22,41	22,58

È poco solubile nell'etere e nella ligroina, solubile invece nella benzina e nel cloroformio.

Ridotto con zinco ed acido cloridrico in soluzione alcoolica dà *metiletilamidofenilosotriazolo* $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3) . C_6H_4 . NH_2$ fusibile a 95-96°.

2-ETIL-3-METIL-n-FENIL-1,2-OSSI-PIRRO-1,4-DIAZOLO.

```
                 O
                / \
C2H5 — C — N
           |2   1 \
           |         >NC6H5
           |3   4 /
CH3  — C = N
```

Si ottiene dalla α, β-acetilpropionilidrazossima e siccome è liquido, così per averlo puro, dopo l'esaurimento del prodotto della reazione con acqua nel solito modo, conviene scioglierlo in etere e trattare la soluzione con una corrente di acido cloridrico gassoso secco. Se ne ha in tal modo il cloridrato che fornisce poi la base per semplice azione dell'acqua. Il 2-etil-3-motil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo così purificato, rappresenta il 45 $^0/_0$ dell'idrazossima impiegata ed è un liquido leggermente giallo, più pesante dell'acqua.

Non solidifica neanche a bassa temperatura, non distilla inalterato neanche a pressione diminuita. È un po' solubile nell'acqua e si mescola con tutti i solventi organici ordinari, eccetto la ligroina.

Gr. 0,2208 di sostanza fornirono c. c. 40,7 di azoto (H_0 = 726,19, t = 15^0), ossia gr. 0,045531.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O$
Azoto	20,62	20,64

Non è volatile col vapore, può dare un *cloridrato* — $C_2H_5 . CH_3 . (C_2N_3O) . C_6H_5 . HCl$ — che si ottiene trattando la soluzione eterea della base con acido cloridrico gassoso. Questo cloridrato però è poco stabile (trovato Cl = 14.24, calcolato 14,82 $^0/_0$), all'aria perde lentamente l'acido; a contatto dell'acqua si scinde immediatamente nei suoi componenti, separandosi la base libera.

Il 2-etil-3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo sciolto in acido cloridrico concentrato e trattato con zinco in granuli è ridotto a metiletilfenilosotriazolo, che si separa allo stato oleoso man mano che si forma; scaldato con acido cloridrico concentrato (d = 1,20) per 8 ore a 150^0 si trasforma parzialmente sia in metiletilfenilosotriazolo che nel suo cloroderivato, fusibile ad 81^0; in parte rimane però inalterato e si può ricuperare basandosi sul diverso comportamento col vapor d'acqua, il quale trasporta soltanto i due primi composti.

2-etil-3-metil-nitrofenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo — $C_2H_5 . CH_3 . (C_2N_3O)C_6H_4 . NO_2$ — Si ottiene sciogliendo il 2-etil-3-metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo in acido nitrico concentrato (d = 1,52) e

cristallizza dall' alcool in laminette giallognole splendenti, fusibili a 156-57°.

I. Gr. 0,2244 di sostanza fornirono gr. 0,1000 di acqua e gr. 0,4397 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,1106 di sostanza fornirono c.c. 21,3 di azoto (H_0=747,16, t = 15°), ossia gr. 0,024661.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{12}N_4O_3$
	I.	II.	
Carbonio	53,42	—	53,14
Idrogeno	4,95	—	4,83
Azoto	—	22,29	22,58

È poco solubile nell'etere e nella ligroina, solubile nel cloroformio e nella benzina.

Sciolto in alcool e ridotto con idrogeno nascente (zinco ed acido cloridrico) si trasforma in metiletilamidofenilosotriazolo, $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3) . C_6H_4 . NH_2$ fusibile a 95°.

Nel corso di questo lavoro ho dovuto preparare il metiletilfenilosotriazolo ed alcuni suoi derivati che credo opportuno descrivere brevemente.

Metiletilfenilosotriazolo — $CH_3 . C_2H_5(C_2N_3) . C_6H_5$ — Era già stato ottenuto da Pechmann (1) scaldando con acqua l' acetilderivato della α, β-acetilpropionilidrazossima, ma con un rendimento assai piccolo (20-25 %). Io l' ottengo invece con un rendimento del 60 % dai due etilmetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazoli $C_2H_5 . CH_3 . (C_2N_3O) . C_6H_5$ la cui descrizione forma l' argomento delle pagine precedenti. Anzi per avere il metiletilfenilosotriazolo, secondo il mio procedimento, basta trattare con ossido di mercurio sia l'α, β —

(1) Annalen **262**, 812, (1891).

che la β, α-acetilpropionilidrazossima e, senza isolare il metil-etil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo corrispondente, aggiungere alla sua soluzione acquosa zinco ed acido cloridrico e distillare col vapore. Il metiletilfenilosotriazolo si estrae poi con etere, si secca su cloruro di calcio fuso e si distilla: assolutamente incoloro bolle a 282-83° (H_0 = 751,1) mentre Pechmann aveva detto che il suo punto di ebollizione si trovava verso 270°.

I. Gr. 0,1740 di sostanza fornirono gr. 0,1116 di acqua e gr. 0,4487 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,1918 di sostanza fornirono c.c. 37,5 di azoto (H_0 = 751,16, t = 17°), ossia gr. 0,43306.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{13}N_3$
	I.	II.	
Carbonio	70,32	—	70,58
Idrogeno	7,12	—	6,95
Azoto	—	22,58	22,46

A differenza dei suoi omologhi inferiori, di cui mi sono già occupato, non fornisce alcun iododerivato, neanche scaldato in tubo chiuso colle quantità teoriche di iodio e di acido iodico.

Nitrometiletilfenilosotriazolo — $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3) . C_6H_4NO_2$ — Si forma sciogliendo il metiletilfenilosotriazolo in acido nitrico concentrato (d = 1,52). Cristallizza dall'alcool, dove è assai solubile a caldo e poco a freddo, in lunghi aghi, appena giallognoli, fusibili a 127-28°.

I. Gr. 0,1147 di sostanza fornirono gr. 0,0564 di acqua e gr. 0,2395 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,1404 di sostanza fornirono c.c. 29,7 di azoto (H_0=744,12, t = 18°) ossia gr. 0,033830.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{12}N_4O_2$
	I.	II.	
Carbonio	56,95	—	56,88
Idrogeno	5,46	—	5,17
Azoto	—	24,16	24,14

Solubile nel cloroformio anche a freddo, poco invece nell'etere e nella ligroina.

Amidometiletilfenilosotriazolo — $CH_3 . C_2H_5 . (C_2H_3) . C_6H_4 . NH_2$ — Si prepara riducendo con zinco ed acido cloridrico in soluzione alcoolica il nitrometiletilfenilosotriazolo, e si forma pure, come ho già detto, dalla riduzione dei nitroderivati dei due isomeri metiletil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazoli $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3O) . C_6H_4 . NO_2$. Cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in prismetti che facilmente si colorano in giallo-rossastro e che si fondono a 95-96°.

Gr. 0,1362 di sostanza fornirono c.c. 32,5 di azoto ($H_0 = 747,04$, $t = 14°$), ossia gr. 0,037726.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}N_4$
Azoto	27,69	27,72

È molto solubile anche a freddo in etere, benzina e cloroformio, quasi insolubile negli eteri di petrolio.

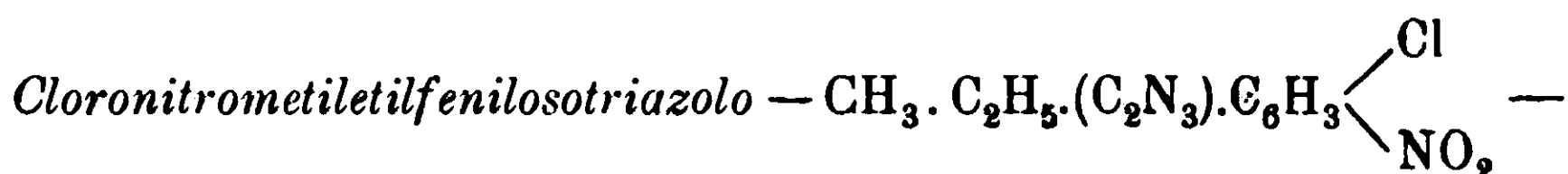
Clorometiletilfenilosotriazolo — $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3) . C_6H_4Cl$. Si forma per azione dell'acido cloridrico concentrato, a 150°, sui due metiletil-n-fenil-1,2 ossi pirro 1,4 diazoli; conviene però prepararlo trattando colla quantità teorica di acqua di cloro il metiletilfenilosotriazolo e scaldando leggermente. Cristallizza dall'alcool in finissimi aghi bianchi fusibili ad 81° ed è solubile anche a freddo in etere, cloroformio e ligroina.

Gr. 0,1641 di sostanza fornirono gr. 0,1057 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_3Cl$
Cloro	15,92	16,02

È volatile col vapore. Scaldato all' ebollizione con acido nitrico concentrato (d = 1,52) perde il cloro e si trasforma completamente in nitrometiletilfenilosotriazolo fusibile a 127-28^0; scaldato invece con acido nitrico del commercio può essere nitrato e trasformato in:

Cloronitrometiletilfenilosotriazolo — $CH_3 . C_2H_5 .(C_2N_3). C_6H_3 \langle {}^{Cl}_{NO_2}$ —

Questo cristallizza dall'alcool in prismetti appena giallognoli fusibili a 86-87^0 ed è poco solubile a freddo ed abbastanza a caldo in alcool e ligroina, solubile invece anche a freddo in etere e benzina.

Gr. 0,2503 di sostanza fornirono gr. 0,1351 di cloruro d' argento.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}N_3ClO_2$
Cloro	13,31	13,32

Scaldato con acido nitrico concentrato si trasforma in nitrometiletilfenilosotriazolo, fusibile a 127-28^0.

Bromometiletilfenilosotriazolo — $CH_3 . C_2H_5 . (C_2N_3) . C_6H_4Br$ — Si forma trattando il metiletilfenilosotriazolo colla quantità teorica di bromo sciolto in acqua. Cristallizza dall' alcool in splendidi aghi bianchi fusibili a 107-108^0 ed è solubile anche a freddo negli ordinari solventi organici.

Gr. 0,1113 di sostanza fornirono gr. 0,0781 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_3Br$
Bromo	29,86	30,07

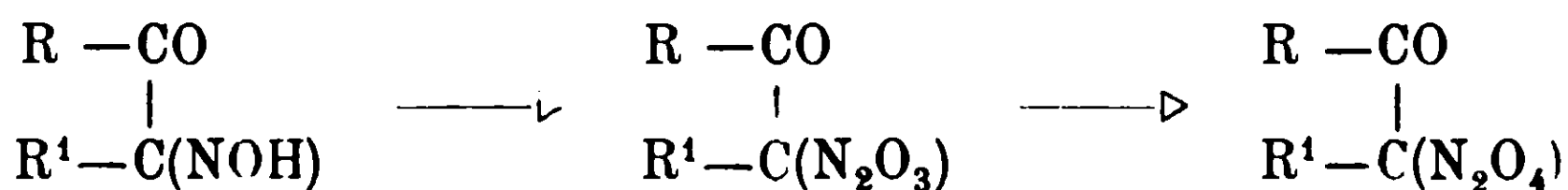
Torino. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Aprile 1899.

Su un chetopseudonitrolo;

di GIACOMO PONZIO.

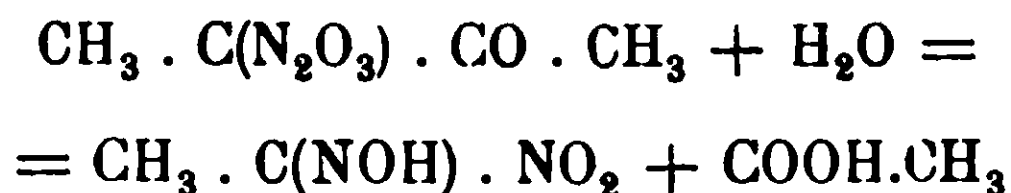
(*Giunta il 5 aprile 1899*).

Su un mio precedente lavoro [1] ho descritto il propionildinitroetano $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH_3$ che ottennero per azione del tetrossido d' azoto sull' isonitrosodietilchetone $CH_3 . C(NOH) . CO . CH_2 . CH_3$ — Operando allo stesso modo coll' isonitrosometilpropilchetone $CH . CO . C(NOH) . CH_2 . CH_3$ si doveva prevedere la formazione dell' acetildinitropano $CH_3 . CO . C(N_2O_4) . CH_2 . CH_3$, ma ottenni invece il composto intermedio $CH_3 . CO . C(N_2O_3) . CH_2 . CH_3$ che, avendo tutti i caratteri dei pseudonitroli, chiamerò *amilchetopseudonitrolo.* Siccome poi per ulteriore azione del tetrossido d'azoto, l'amilchetopseudonitrolo si ossida in acetildinitropropano (che non ho potuto isolare perchè liquido poco stabile, ma di cui ho riscontrato i prodotti di decomposizione), così sembra probabile che un chetopseudonitrolo si formi sempre come prodotto intermedio nella trasformazione degli isonitrosochetoni in acildinitroidrocarburi, sotto l'influenza del tetrossido d'azoto:

$$\begin{array}{l} R-CO \\ \quad | \\ R^1-C(NOH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R-CO \\ \quad | \\ R^1-C(N_2O_3) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R-CO \\ \quad | \\ R^1-C(N_2O_4) \end{array}$$

e se soltanto in questo caso si arriva a separarlo si è perchè esso è insolubile in etere, in presenza del quale la reazione ha luogo.

Anche la presenza dell' acido etilnitrolico $CH_2 . C(NOH)NO_2$ fra i prodotti dell'azione dell'acide nitrico sull'isonitrosometiletilchetone $CH_3 . C(NOH) . CO . CH_3$, dimostrata da Behrend e Tryller [2]. si può spiegare ammettendo che si formi dapprima un chetopseudonitrolo $CH . C(N_2O_3) . CO . CH_3$, il quale si decompone poi per idrolisi in acido etilnitrolico ed acido acetico:

[1] Gazz. Chim. **27**, I, 271, (1897).
[2] Annalen **283**, 209, 1894.

$$CH_3 . C(N_2O_3) . CO . CH_3 + H_2O =$$
$$= CH_3 . C(NOH) . NO_2 + COOH.CH_3$$

Amilchetopseudonitrolo — $CH_3 . CO . C(N_2O_3) . CH_2 . CH_3$ — Si prepara sciogliendo l'isonitrosometilpropilchetone in etere anidro e trattandolo con tetrossido d'azoto nel rapporto di quattro molecole del primo per circa tre del secondo [1]. La reazione si fa raffreddando in miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale: si osserva una colorazione prima rosso-bruna poi verde-cupo ed infine azzurro-intenso: si svolgono bollicine gassose ed a poco a poco si separano cristalli che dopo circa due ore si raccolgono, si lavano con etere, poi con soluzione di bicarbonato sodico e finalmente con acqua. Il liquido etereo azzurro lasciato a sè alla temperatura ordinaria continua a svolgere bollicine gassose e finisce per colorarsi in giallo: contiene allora quantità discrete di acetilpropionile $CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_3$ (che si può isolare allo stato di diossima) e di dinitropropano $CH_3 . CH_2 . CH(N_2O_4)$ (che ho riconosciuto trasformandolo in sale potassico, e che è uno dei prodotti di decomposizione dell'acetildinitropropano).

L'amilchetopseudonitrolo, seccato nel vuoto su acido solforico, rappresenta il 50 % dell'isonitrosometilpropilchetone impiegato, e forma prismetti bianchi, i quali ammucchiati hanno una tinta azzurrognola che si osserva meglio nell'interno della massa. Si onde a 64° in un liquido azzurro, a 65° si decompone, svolgendo, vapori rossi.

I. Gr. 0,1354 di sostanza fornirono gr. 0,0627 di acqua e gr. 0,1875 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,1266 di sostanza fornirono c.c. 19,8 di azoto (H_0=726,83, t = 15°), ossia gr. 0,022294

Cioè su cento parti:

[1] Nelle prime esperienze, avendo per iscopo di preparare l'acetildinitropropano, impiegavo quantità equimolecolari di isonitrosochetone e di tetrossido d'azoto: il rendimento però era minore perchè l'amilchetopseudonitrolo, veniva in parte ossidato dall'eccesso di tetrossido.

	trovato		calcolato per $C_5H_8N_2O_4$
	I.	II.	
Carbonio	37,76	—	37,50
Idrogeno	5,12	—	5,00
Azoto	...	17,61	17,50

Appena preparato non ha nessun odore, dopo qualche ora però comincia già a svolgere prodotti nitrosi, per decomporsi completamente iu capo a qualche giorno.

È insolubile in acqua e in ligroina, pochissimo solubile in alcool, etere e benzina, solubile invece nel cloroformio con una splendida colorazione azzurra.

Quando l'amilchetopseudonitrolo si decompone per l'azione del calore dà acetilpropionile $CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_3$ e acetildinitropropano $CH_3 . CO . C(N_2O_4) . CH_2 . CH_3$ Per poter riconoscere questi corpi, conviene scaldare entro un palloncino piccole porzioni di 1 gr. ciascuna di amilchetopseudonitrolo fino a che vi sia un principio di fusione: ritirando allora la fiamma avviene un vivo svolgimento di vapori rossi e si ottiene un olio giallo. Questo si tratta con soluzione di bicarbonato sodico, dove l'acetilpropionile si scioglie subito, mentre l'acetildinitropropano non si scioglie che dopo prolungata agitazione, decomponendosi in acido acetico e dinitropropano. Si estrae allora con etere, il quale asporta il dichetone, che si trasforma mediante cloridrato di idrossilammina in acetilpropionildiossima: questa lavata con benzina e cristallizzata dall'alcool acquoso forma laminette bianche fusibili a 171-72°.

Gr. 0,1044 di sostanza fornirono c c. 19,7 di azoto ($H_0 = 740,82$, $t = 16°$), ossia gr. 0,022528.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_{10}N_2O_2$
Azoto	21,57	21,53

Le acque gialle si acidificano con acido cloridrico diluito, poi mediante etere si estrae il dinitropropano che si purifica distillandolo col vapore, si neutralizza con carbonato potassico e si tra-

sforma nel suo sale potassico che cristallizza dall'acqua bollente in laminette gialle.

Gr. 0,2467 di sostanza fornirono gr. 0,1264 di solfato potassico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_3H_5KN_2O_4$
Potassio	22,96	22,67

L' amilchetopseudonitrolo è pure trasformato in acetilpropionile e acetildinitropropano per azione del tetrossido d' azoto : per fare tale reazione conviene sospendere il chetopseudonitrolo in etere anidro, aggiungere un eccesso di tetrossido d' azoto e lasciare il tutto alla temperatura ordinaria. Si osserva allora un lento svolgimento di bollicine gassose, la sostanza si discioglie a poco a poco e l'etere finisce per assumere un colore giallo-scuro. Allora si lava bene l' etere con acqua, lo si secca su solfato sodico anidro e lo si distilla; l'olio giallo residuo si tratta come nel caso precedente, e così si riconosce l'acetilpropronile trasformandolo nella sua diossima, e l'acetildinitropropano trasformandolo nel sale potassico del dinitropropano.

Molto interessante è il comportamento dell' amilchetopseudonitrolo verso gli alcali: agitato a lungo con idrato potassico al 10 p. $^0/_0$, esso finisce collo sciogliersi, dando un liquido colorato in rosso-sangue che contiene i sali potassici degli acidi propilnitrolico ed acetico. Acidificando infatti con molta precauzione mediante acido solforico diluito ed estraendo con etere il liquido, in tal modo diventato incolore, poi svaporando il solvente nel vuoto si ha l'acido propilnitrolico $CH_3 . CH_2 . C(NOH) . NO_2$, il quale cristallizzato dagli eteri di petrolio bollenti fra 50° e 80° (dove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo) si presenta in splendidi aghi appena giallognoli, lunghi parecchi centimetri, di sapore dolce e fusibili a 66° [1].

Gr. 0,2814 di sostanza fornirono gr. 0,1381 di acqua e gr. 0,3126 di anidride carbonica.

[1] Meyer (Annalen **175**, 114, (1875)) aveva dato per punto di fusione dell'acido propilnitrolico 60°; faccio però notare che anche per l'acido etilnitrolico vi sono discordanze fra le temperature di fusione date da vari autori; infatti Meyer (Annalen **175**, 98, (1875)) dà 81-82°; Nef (Annalen **280**, 283, (1894)) dà 88°; Behrend e Tryller (Annalen **283**, 209, (1894)) danno 82°, 84°, 86°, a seconda del modo di cristallizzazione.

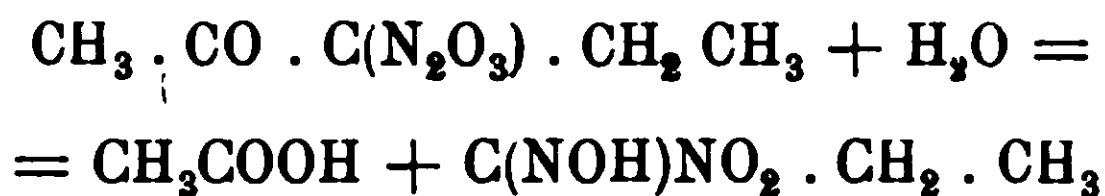
Gr. 0,2052 di sostanza fornirono c.c. 42,5 di azoto ($H_0 = 741,80$, $t = 15^0$), ossia gr. 0,048851.

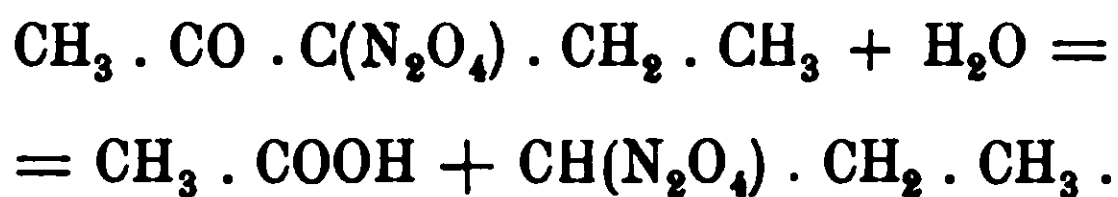
Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_3H_6N_2O_3$
	I.	II.	
Carbonio	30,26	—	30,51
Idrogeno	5,45	—	5,08
Azoto	—	23,80	23,72

Nelle acque acide da cui si era estratto l'acido propilnitrolico, fu riconosciuto l'acido acetico.

La facilità colla quale nell'amilchetopseudonitrolo si rompe il legame fra gli atomi di carbonio per dare origine ad acidi propilnitrolico ed acetico:

$$CH_3 . CO . C(N_2O_3) . CH_2 CH_3 + H_2O =$$
$$= CH_3COOH + C(NOH)NO_2 . CH_2 . CH_3$$

trova riscontro in quella dell'acetildinitropropano che ancora più facilmente si idrolizza in acido acetico e dinitropropano:

$$CH_3 . CO . C(N_2O_4) . CH_2 . CH_3 + H_2O =$$
$$= CH_3 . COOH + CH(N_2O_4) . CH_2 . CH_3 .$$

Torino. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Aprile 1899.

Azione dell'etere diazoacetico sul pirrolo, n-metilpirrolo ed alcuni indoli;

nota di A. PICCININI.

(*Giunta il 12 aprile 1899*).

L'azione singolarmente interessante che l' etere diazoacetico esplica su alcuni idrocarburi aromatici e già da tempo descritta dal Buchner in diverse memorie ([1]), ha oggidì acquistato una grande importanza per la scoperta delle strettissime relazioni che legano i corpi dal Buchner ottenuti ([2]) coi prodotti di scomposizione degli alcaloidi dell'Erythroscylon Coca, studiati da Einhorn ([3]) assieme a Tahara, A. Friedländer e Willstätter. Ma non soltanto per questo i lavori suaccennati meritano considerazioni; infatti per le belle ricerche di R. Willstätter ([4]), è ormai ampiamente dimostrata la esistenza di un nucleo derivante dal cicloeptano, nella maggior parte dei prodotti di scissione degli alcaloidi della Coca e quindi anche negli acidi del Buchner; perciò, nella sintesi e nelle trasposizioni intramolecolari dell' acido pseudofenilacetico dal Buchner stesso studiate, noi possediamo un nuovo esempio di quei rari processi di allargamento di nucleo, che trovano nelle serie eterocicliche il loro riscontro nella sintesi delle piridine e chinoline dai pirroli e indoli per mezzo del cloroformio e analoghi.

L'azione dell'etere diazoacetico sul pirrolo e i suoi derivati, meritava adunque di divenire oggetto di studio, onde stabilire se anche in questo caso, avvenisse qualche fenomeno analogo a quelli sopracitati.

L'esperienza ha dato però risultati che non sono in accordo con quanto si è esposto sopra e sembra anzi portare una nuova dimostrazione della singolare mobilità dell'idrogeno contenuto nel nucleo pirrolico.

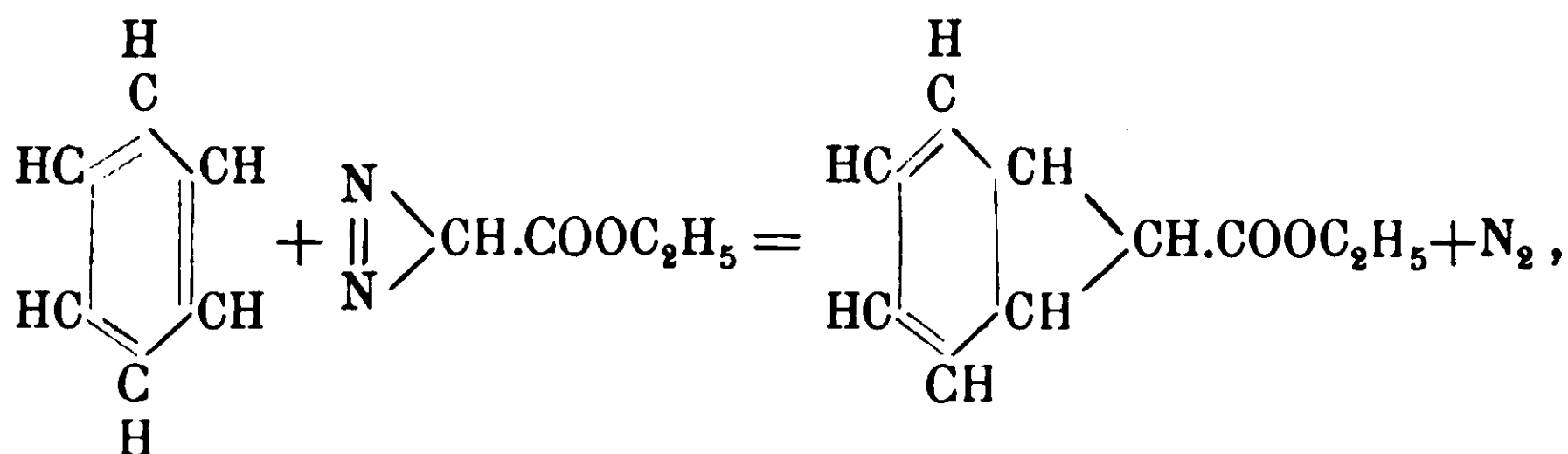
([1]) E. Buchner, Th. Curtius. Berl. Ber. **18**, 2377; Bucher, Berl. Ber. **21**, 2637; **29**, 106; **30**, 632.

([2]) Buchner, F. Lingg. Ber. **31**, 402 e 2247; Buchner e Jacobi, Berl. Ber. **31**, 399; Buchner Ber. **31**, 2004, 2241, 2247.

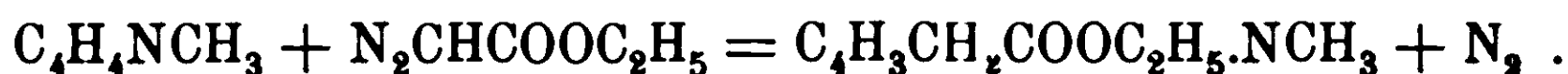
([3]) Berl. Ber. **26**, 324, 1482; **22**, 2828; Ann. d. Chem. **280**, 96.

([4]) R. Willstätter, Ber. **31**, 1546: **30**, 702; **31**, 4584, 2498, 2655.

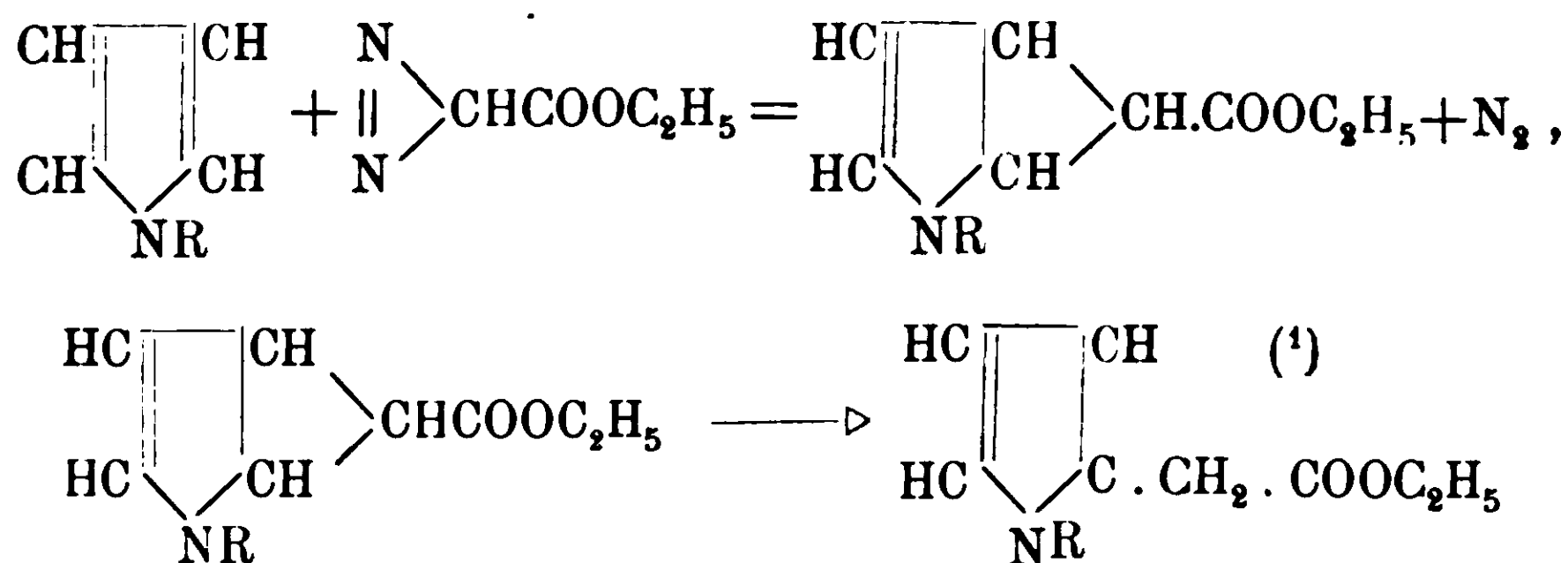
Mentre col benzolo l'etere diazoacetico si combina in modo rappresentabile secondo lo schema :

```
   H                                    H
   C                                    C
HC ⁄⁄ \ CH      N                 HC ⁄⁄ \ CH
 |     ||    +  ||  >CH.COOC2H5 =  |       |     >CH.COOC2H5+N2 ,
HC \\ / CH      N                 HC \\ / CH
   C                                   CH
   H
```

nei corpi della serie pirrolica aventi idrogeno sostituibile, si comporta in modo da originarie principalmente gli eteri degli acidi acetici corrispondenti.

Per esempio, coll'n-metilpirrolo, la reazione dà per prodotto principale un'acido n-metilpirrilacetico, cosicchè si può rappresentare nel modo seguente:

$$C_4H_4NCH_3 + N_2CHCOOC_2H_5 = C_4H_3CH_2COOC_2H_5.NCH_3 + N_2 \ .$$

Così pure dagli indoli non completamente sostituiti, si hanno i rispettivi acidi indolacetici; fu anzi per mezzo di questi ultimi derivati che si potè stabilire con certezza la costituzione dei prodotti in questione, mancando per l'acido derivato dal metilpirrolo, ogni termine di confronto.

Circa il modo con cui questi acidi si formano, nulla si può dire di certo. Si può ammettere la formazione primordiale di un prodotto analogo per costituzione all'acido pseudofenilacetico, derivante dall'addizione del residuo dell'etere diazoacetico al nucleo pirrolico, con scioglimento del doppio legame e sua successiva ricostituzione, con passaggio di un idrogeno nucleare alla catena laterale, così:

```
CH ——— CH      N                  HC ——— CH
 ||     ||   + ||  >CHCOOC2H5 =    ||      |  >CH.COOC2H5+N2 ,
CH \   / CH    N                  HC \   / CH
    NR                                 NR

HC ——— CH                             HC ——— CH        (1)
 ||     |  >CHCOOC2H5    ———▷          ||      ||
HC \   / CH                           HC \   / C . CH2 . COOC2H5
    NR                                    NR
```

(1) È probabile che la catena laterale si trovi in posiziona α, perchè in generale nel pirrolo, la sostituzione con radicali negativi si fa sempre in questo modo.

Si può anche ammettere però che il derivato diazoico agisca semplicemente sul nucleo pirrolico come con tutte le sostanze fornite di idrogeno facilmente sostituibile [1].

Assieme agli acidi ora citati si formano notevolissime quantità di materie oleose dense, di difficile esame; siccome però questi prodotti oleosi si decompongono con grande facilità per riscaldamento, svolgendo dei gas, così non è escluso che in essi sien contenuti alcuni prodotti di costituzione analoga ai derivati del diidropirazolo, formatisi con un processo consimile a quello svolgentesi tra l'etere diazoacetico e gli eteri degli acidi grassi non saturi [2]; la natura resinosa di questi corpi non ne permise però l'isolamento.

I.

n-METILPIRROLO ED ETERE DIAZOACETICO.

Gr. 10 di n-metilpirrolo si introdussero in un palloncino con gr. 5 di etere diazoacetico e si riscaldarono lentamente in bagno ad olio a 120^0, fino a cessazione completa dello sviluppo gassoso. Terminata la reazione, si separò dal prodotto, di aspetto oleoso e bruno, la frazione bollente fino a 120^0 e che contiene precipuamente il metilpirrolo che non ha preso parte alla reazione. Si distillò quindi il rimanente, fino a che il passaggio della sostanza si sospese da sè, il che suol succedere verso 240^0. L'ultima porzione così ottenuta ha un odore disgustosissimo particolare; raggiunge il peso di gr. 3 e contiene l'etere etilico di un acido *metilpirrilacetico*. Operando nelle condizioni indicate non si riesce però ad isolare l'etere stesso allo stato puro. Il distillato presenta infatti un punto di ebollizione del tutto incostante, anche dopo varie rettificazioni eseguite colla massima cura, la maggior parte di esso bolle tra 230–240^0.

Riusciti infruttuosi vari tentativi di isolamento dell'etere, si sottopose tutto il prodotto disponibile alla saponificazione. A questo scopo lo si fece bollire con un eccesso di acqua di barite, fino a

(1) Buchner, Berl. Ber. **18**, 2371; **27**, 3250.

(2) Buchner, Berl. Ber. **21**, 2637; **22**, 2165; **26**. 256; **27**, 868.

che l'olio insolubile non diminuì più. Durante questa operazione si formò una piccola quantità di un sale baritico insolubile anche a caldo, che si separò per filtrazione, dopo eliminazione della parte oleosa non saponificabile (n-metilpirrolo), per distillazione a vapore.

La soluzione baritica, privata dell'eccesso di idrato di bario con anidride carbonica, era perfettamente incolora e limpida. Si scompose con la quantità necessaria di acido solforico, e separato il solfato di bario, si estrasse ripetutamente con etere, fino a che quest'ultimo non lasciava per evaporazione alcun residuo. Lo sciolto etereo, dopo completa essiccazione con solfato di sodio anidro, fu concentrato lentamente, e lasciò un residuo oleoso leggermente colorato in giallo che spontaneamente si trasformò in una massa cristallina.

Questa nuova sostanza è di purificazione assai difficile. Onde averla in uno stato conveniente per l'analisi, occorre farla cristallizzare ripetutamente dall'etere petrolico perfettamente secco, fino a che il punto di fusione arriva a 113-114°. Essa allora si presenta in fogliette incolore, leggerissime, di splendore madreperlaceo, tendenti ad arrossare all'aria, solubilissime in acqua, alcool ed etere, poco solubili a freddo nell'etere petrolico.

All'analisi il prodotto ora descritto, diede numeri corrispondenti a quelli richiesti da un acido metilpirrilacetico.

Gr. 0,1704 di sostanza, diedero gr. 0,1022 di H_2O e gr. 0,3786 di CO_2.

	trovato	calcolato per $C_7H_9NO_2$
C	60,61	60,40
H	6,71	6,50

Il nuovo acido non dà la reazione dei composti pirrolici coll'isatina; fornisce però immediatamente e in modo intenso la colorazione del fuscello d'abete intriso di acido cloridrico. Non colora a freddo l'acido solforico concentrato.

I suoi sali coi metalli alcalini e alcalino terrosi, sono molto solubili nell' acqua e non cristallizzano che con estrema difficoltà. La soluzione neutra del sale ammoniacale dà un acetato neutro di piombo, un precipitato bianco insolubile, del sale piombico; con nitrato d'argento, dà il relativo sale argentico in fiocchetti inco-

lori, pochissimo solubili, alterabilissimi anche a freddo; riscaldando questo sale argentico, sospeso nell'acqua, si ha riduzione istantanea. Caratteristico è il comportamento del sale mercurico; trattando la soluzione del sale baritico con cloruro mercurico, si ha un precipitato abbondante, incoloro, che abbandonato a sè si colora lentamente in rosso; la colorazione si produce assai più rapidamente a caldo.

La costituzione di questo acido non fu determinata direttamente ma solo per l'analogia esistente tra esso e quelli derivanti dagli indoli, che saranno descritti più avanti.

Pirrolo ed etere diazoacetico.

Sul pirrolo l'etere diazoacetico agisce in parte come metilante e quindi dà origine principalmente allo stesso acido proveniente dall'n-metilpirrolo. Contemporaneamente però si formano grandi quantità di prodotti resinosi che rendono difficile lo studio della reazione. Separando la resina per diluzione della massa con etere, rimane sciolto in quest'ultimo una miscela di metilpirrolo ed altri prodotti oleosi, tra cui trovasi in quantità preponderante l'etere etilico dell'acido *n-metilpirrilacetico*. Saponificando il residuo della soluzione eterea nel modo sopradescritto, rimane come olio insaponificabile il metilpirrolo che separasi per distillazione a vapore. Dalla soluzione baritica, per acidificazione con acido solforico ed estrazione con etere si ha un acido cristallizzato, che dopo alcune ricristallizzazioni dall'etere petrolico, fonde a 113-114^0, ed offre nelle reazioni e nella salificazione, le stesse caratteristiche dell'acido n-metilpirrilacetico.

II.

n-METILINDOLO ED ETERE DIAZOACETICO.

ACIDO-*n*-METIL-β.INDOLACETICO.

Gr. 5 di n-metilindolo si mescolano con gr. 6 di etere diazoacetico e si riscaldano lentissimamente in bagno ad olio, durante

cinque ore, raggiungendo alfine la temperatura di 200°. Durante il riscaldamento si osserva un lento e continuo svolgimento di gas che si inizia verso 120° e che può assumere le proporzioni di una debole esplosizione se l'elevamento di temperatura avviene in modo troppo rapido.

Cessato lo sviluppo di gas si aggiunge alla massa sciroppossa bruna formatasi, una soluzione acquosa di potassa al 10 % (cc. 100) e si riscalda per mezz'ora circa, a ricadere. Distillasi quindi l'indolo inalterato e si filtra il residuo acquoso alcalino; si tratta quest'ultimo con acido solforico in leggero eccesso e si estrae ripetutamente con etere.

L' estratto etereo dà per eliminazione del solvente un residuo oleoso denso, colorato in bruno e tendente a solidificarsi; si prende questa massa con acqua di barite in eccesso, scaldando a b. m. Con questo mezzo si ottiene una soluzione contenente il sale baritico del nuovo acido, che è molto solubile, mentre precipitasi una piccola quantità di un composto salino, quasi completamente insolubile nell'acqua e solubile nell'acido cloridrico, senza effervescenza, molto probabilmente formato da un acido diazinsuccinico [1]. Dopo filtrazione si tratta il liquido bollente con acido carbonico e si filtra nuovamente. Si ha così uno sciolto acquoso del sale di bario del nuovo acido, in istato di grande purezza. Non è però possibile di avere questo sale allo stato cristallino, per concentrazione della sua soluzione acquosa, giacchè per evaporazione rapida o lenta, esso separasi sempre in forma di strato vetroso perfettamente trasparente ed incoloro, molto solubile in acqua.

Per acidificazione della soluzione acquosa, bollente, di questo sale con la quantità necessaria di acido solforico, si mette in libertà l'acido, che per raffreddamento del liquido si separa in pagliette cristalline, splendenti ed incolore; dalle acque madri di questi cristalli si può avere una nuova quantità di acido, per mezzo di ripetute estrazioni con etere.

La purificazione dell' acido si eseguisce sciogliendolo in benzolo e precipitandolo per aggiunta di alquanto etere petrolico; si ha così in prismetti incolori fondenti a 128-129°.

Analisi :

[1] Curtius, Berl. Ber. 18, 1302.

Gr. 0,1848 di sostanza diedero gr. 0,4738 di CO_2 e gr. 0,1012 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}NO_2$
C	69,94	69,78
H	6,13	5,86

Questo acido è molto solubile in benzolo ed alcool; notevolmente più solubile nell'acqua bollente che nella fredda e pochissimo solubile in etere petrolico.

Sale argentico.

La soluzione neutra del sale ammoniacale, dà con nitrato d'argento un precipitato microcristallino incoloro, poco stabile a caldo, che raccolto e lavato con alcool ed etere, diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2274 di sostanza lasciarono, per calcinazione, un residuo di gr. 0,0824 di argento metallico.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}NO_2Ag$
Ag	36,24	36,45 .

Picrato.

Analogamente agli acidi indolcarbonici, il derivato sopradescritto, dà con acido picrico in soluzione benzolica un precipitato di aghetti sottili di colore rosso-granato, fondenti a 173-174°.

n-β.dimetilindolo dall'acido precedente.

La costituzione dell'acido derivante dall'n-metilindolo, risulta dalla sua trasformazione quantitativa in n-β.dimetilindolo per eliminazione di anidride carbonica; riscaldando l'acido in un palloncino, per mezzo di un bagno ad olio, si osserva un principio di scomposizione con svolgimento di CO_2 verso 170°; la reazione si fa

ancor più viva a 200°, cosicchè per piccole quantità di acido conviene riscaldare per circa un'ora tra 200° e 220°. Rimane un residuo oleoso bruno di odore particolare che si scosta notevolmente dall'odore noto sotto il nome di indolico; questo olio si sospende in acqua e distillasi a vapore, onde purificarlo; si ha così una materia oleosa lievemente colorata in giallo, che trattata con acido picrico in soluzione alcoolica, dà un picrato ben cristallizzato in aghi porporini fondenti dopò completa purificazione a 143-144°. Anche il picrato dell' n-β.dimetilindolo, preparato appositamente pel confronto, secondo il metodo di E. Fischer (1), fonde a 143-144°; inoltre lo stesso indolo presenta il medesimo odore singolare già citato sopra.

Metilchetolo ed etere diazoacetico.

Si riscalda lentamente nel modo sopradescritto, una miscela di gr. 10 di α-metilindolo e gr. 5 di etere diazoacetico. Lo svolgimento di azoto, operando con precauzione, è molto lento e comincia verso 100°. Nelle ultime due ore si riscalda verso 200°. Il residuo oleoso denso, si addiziona di 50 cc. di potassa al 10 per ceuto e si fa bollire per mezz'ora. Dopo raffreddamento si estrae l' indolo inalterato con etere, se ne scacciano le ultime traccie dal liquido acquoso con una corrente di vapore, e si acidifico con precauzione, raffreddando con acido solforico diluito. L'acido indolico messo così in libertà si estrae con etere, abbastanza facilmente. Il residuo della soluzione eterea, essiccata con cura con solfato sodico anidro, si rapprende in una massa giallo-rossastra; cristallina, di difficile purificazione, questa si consegue tuttavia, facendo cristallizzare il prodotto, come il Fischer consiglia (2) dà poco acetone, in presenza di etere petrolico. Si hanno così dei prismetti incolori che fondono a 204° con leggero rammollimento verso 197°.

Analisi:

Gr. 0,2052 di sostanza diedero gr. 0,5240 di CO_2 e gr. 0,1091 di H_2O.

In cento parti:

(1) E. Fischer e Degen. Ann. d. Chem. **236**, 163.

(2) E. Fischer. Ann. d. Chem. **236**, 149.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}NO_2$
C	69,66	69,78
H	5,95	5,86

Questo acido è identico all' *α-metil-β-indolacetico* che ottiensi col metodo di Fischer [1] dal fenilidrazone dell' acido levulinico; ambedue i preparati oltre presentare lo stesso punto di fusione danno derivati identici; così l'acido ottenuto per mezzo dell'etere diazoacetico forma un nitroso-derivato cristallino e giallo, che dà la reazione di Liebermann in modo molto caratteristico. Trattando l'acido libero in soluzione benzolica con acido picrico si ottengono degli aghetti contorti ramificati di colore rosso-bruno, che fondono a 193-194°; il *picrato* e il *nitrosoderivato* ottenuti dall'acido preparato col metodo di Fischer presentano le stesse proprietà.

Bologna. Istituto di Chimica Generale — 8 Aprile 1899.

Sull'azione del cloruro di solforile sul 3-ossibenzoato etilico;

di G. MAZZARA.

(Giunta il 3 maggio 1899).

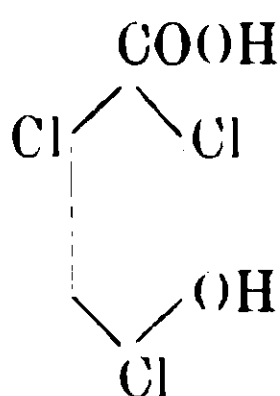
Nella precedente comunicazione, inserita in questa Gazzetta chimica, ho dimostrato che per l'azione del cloruro di solforile sul salicilato etilico si forma un solo composto di sostituzione, il 5-clorosalicilato etilico. Ciò sarebbe in accordo colle ricerche del Prof. Peratoner [2], il quale sperimentando sopra numerosi composti, anche di natura diversa, è venuto nella conclusione che l'azione del cloruro di solforile dà sempre origine ad un composto unico, il quale, quando si tratti di un fenolo parasostituito, contiene l'atomo di cloro al posto orto, e nel caso in cui si produce un paraclorofenol, questo non è mescolato, come sarebbe da aspet-

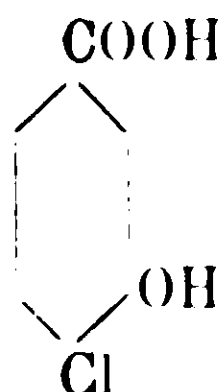
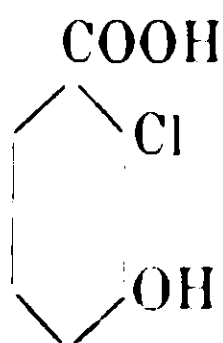
[1] E Fischer. Ibidem.
[2] Gazz. Chim. XXVIII, 1898, p. 197.

tarsi secondo il citato autore, ad un isomero e precisamente al derivato metasostituito.

Ora le ricerche che fanno oggetto di questa nota dimostrano chiaramente che il cloruro di solforile agendo sull'etere etilico dell'acido metaossibenzoico, dà origine ad un miscuglio di due monossicloroderivati isomeri. Questi prodotti monosostituiti sono liquidi ed uno di essi è stato riconosciuto essere l'etere etilico composto dell'acido 6-cloro-3-ossibenzoico: $C_6H_3OHClCOOC_2H_5$.

Quantunque l'azione del cloro libero sull'acido metaossibenzoico, secondo le ricerche di Zincke [1], ci porti direttamente ad un tricloroderivato, il che dimostra la grande facilità con cui tre atomi di idrogeno in quest'acido si lasciano sostituire dall'alogeno, pure tralascio pel momento qualsiasi discussione intorno alla formazione dei due monocloroderivati isomeri per opera del cloruro di solforile credendola prematura, perchè ancora non si conosce quale posto occupi il cloro nell'isomero dell'acido 6-cloro-3-ossibenzoico. Quest'isomero, essendo la formola di costituzione del tricloro data da Zincke:

```
      COOH
   Cl/  \Cl
    |    |
    |    |
     \  /OH
      Cl
```

non può probabilmente avere che una delle due formole

```
   COOH          COOH
  /  \Cl        /  \
 |    |        |    |
 |    |        |    |
  \  /OH        \  /OH
                 Cl
```

Quest'etere pel cambiamento di stato che subisce idratandosi ricorda il cloralio, la bicloroaldeide e la bibromo- e tribromoaldeide. Questo clorometaossibenzoato etilico passa allo stato di idrato,

[1] Annalen 261.

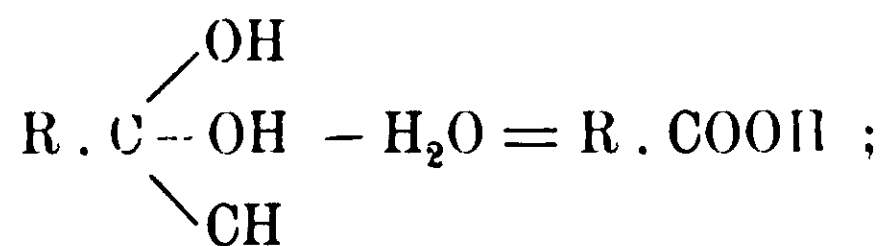
non solo in presenza d'acqua pura, ma anche quando viene in contatto di aria umida, o quando si separa da solventi acquosi, come ad esempio dall'alcool diluito. Benchè l'etere anidro con facilità si approprii gli elementi dell'acqua, l'etere idrato formatosi si dissocia facilmente rigenerando quello da cui proviene; tanto che basta metterlo in un disseccatore ad acido solforico concentrato, o riscaldarlo ad una temperatura di poco superiore a quella di fusione, od infine agitarlo a temperatura ordinaria con alcuni solventi, anche non miscibili coll'acqua, come ad esempio il benzolo. Sembra in questo ultimo caso che la dissociazione avvenga per la solubilità, anche a freddo, dell'etero anidro nel detto solvente; perchè infatti se al benzol si sostituisce l'etere di petrolio, nel quale il clorometaossibenzoato idrato è poco solubile a temperatura ordinaria, la dissociazione accennata non avviene. È degno di nota che la dissociazione che si effettua per opera del benzol è accompagnata da abbassamento di temperatura.

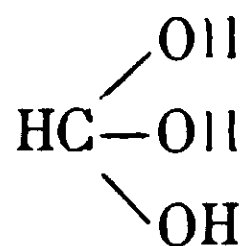
Anche l'etere metilico corrispondente (cloro-3-ossibenzoato metilico: $C_6H_3ClOHCOOCH_3$) dà coll'acqua un idrato della formola

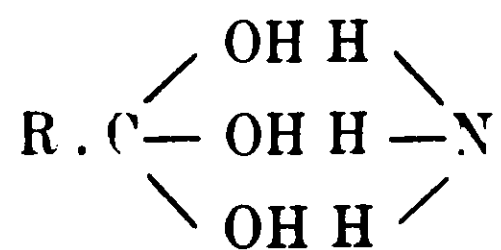
$$C_6H_3OHClCOOCH_3 . H_2O$$

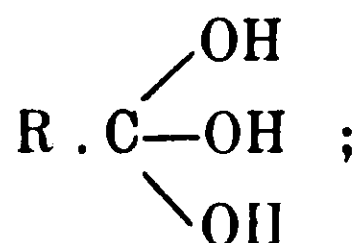
il quale fonde a 70-71° cioè pochi gradi al di sopra di quello anidro che è fusibile a 62-65°. Questo etere idrato riscaldato attorno ai 70° perde la sua acqua.

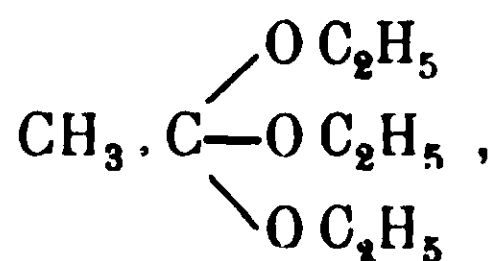
Secondo le vedute moderne gli acidi carbossilici R . COOH deriverebbero dalla disidratazione degli alcoli trivalenti contenenti tre ossidrili legati ad un solo atomo di carbonio:

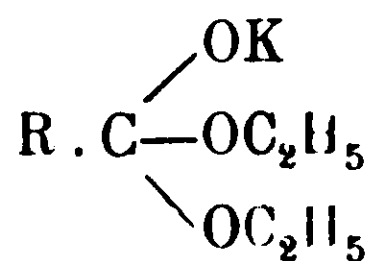
$$R . C \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown CH \end{matrix} - H_2O = R . COOH \; ;$$

alcoli che si possono considerare come provenienti dall'acido ortoformico:

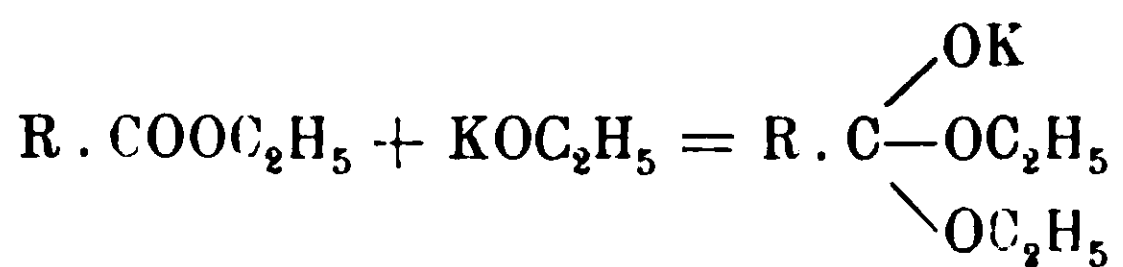
$$HC \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

non conosciuto. Si annette così nella saponificazione dei nitrili con acqua si formi dapprima un prodotto di addizione

$$R.C\begin{matrix} \diagup OH\ H \diagdown \\ -\ OH\ H\ - \\ \diagdown OH\ H \diagup \end{matrix}N$$

che si scinde in NH_3 ed

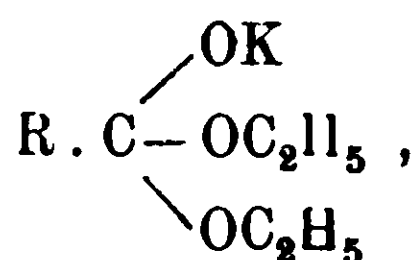
$$R.C\begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad ;$$

quest'ultimo poi a sua volta perdendo H_2O passa ad R.COOH. Questa interpretazione trova fondamento sulla esistenza degli ortoeteri contenenti tre gruppi ossialchilici:

$$CH_3.C\begin{matrix} \diagup O\,C_2H_5 \\ -O\,C_2H_5 \\ \diagdown O\,C_2H_5 \end{matrix} \ ,$$

il cui derivato fondamentale si forma per l'azione della potassa alcoolica sul cloroformio, e si fonda pure sull'esistenza di composti intermedi

$$R.C\begin{matrix} \diagup OK \\ -OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

che si ottengono per addizione degli alcoolati agli eteri

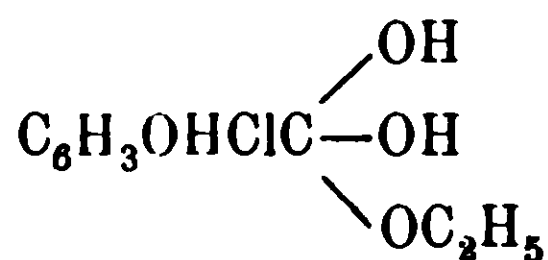
$$R.COOC_2H_5 + KOC_2H_5 = R.C\begin{matrix} \diagup OK \\ -OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

Ora se è lecito ammettere che gli acidi carbossilici derivino dalla

disidratazione dell'acido ortoformico, se nell'azione degli alcoolati sugli eteri si formano composti di addizione della costituzione

$$R.C\begin{cases}OK\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases},$$

se nel passaggio del cloralio da anidro ad idrato oltre al cambiamento di stato osserviamo pure un cambiamento nelle proprietà chimiche, nulla a mio avviso ci impedisce di ammettere che il clorometaossibenzoato etilico idrato, che si forma per l'azione di una molecola d'acqua sopra una di etere

$$C_6H_3OHClCOOC_2H_5 + H_2O = C_6H_3OHClCOOC_2H_5 . H_2O ,$$

abbia la seguente costituzione:

$$C_6H_3OHClC\begin{cases}OH\\OH\\OC_2H_5\end{cases}$$

Indipendentemente dalla facilità con cui l'acqua a temperatura ordinaria può essere fissata dall'etere anidro o ceduta da quello idrato, a mio parere anche il fatto che gli eteri idrati fondono a temperatura superiore di quelli anidri, come si può rilevare dallo specchietto seguente, viene a confermare la supposizione che in questo etere idrato, l'acqua, sotto l'influenza dei gruppi negativi, sia chimicamente combinata, e non allo stato di acqua di cristallizzazione; giacchè è noto che le sostanze contenenti acqua di cristallizzazione generalmente fondono a temperatura inferiore a quella a cui fonde il composto anidro.

E senza uscire da questo argomento basta ricordare che l'acido triclorometaossibenzoico qnando cristallizza con una molecola di acqua fonde a 104-105° e quando è anidro a 162-164°.

Clorometaossibenzoato	etilico	anidro	liquido
"	"	idrato	58°
"	metilico	anidre	62-65°
"	"	idrato	70-71°

La dissociazione che subiscono questi eteri idrati nei solventi ordinari e l'insufficienza dei mezzi fisici e chimici, non mi hanno permesso finora di poter sperimentalmente dimostrare se in realtà l'acqua agendo sull'etere si scinde in ossidrile ed in idrogeno per dare origine alla predetta formola di struttura che io do quindi con tutta riserva, in attesa dei risultati delle mie esperienze in corso.

Parte sperimentale.

Metaossibenzoato etilico. È stato preparato con l'etere corrispondente dell'acido salicilico, cioè eterificando l'acido metaossibenzoico con alcool ed acido solforico. L'etere formatosi bolliva a 295° e si separava dal benzol bollente in pagliette splendenti fusibili a 72°.

Grammi 29 di metaossibenzoato etilico (1 molecola) vengono addizionati in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere con gr. 23 di cloruro di solforile (1 molecola). L'etere a poco per volta si scioglie nel cloruro acido con leggiero innalzamento di temperatura. La reazione procede regolarmente e continua per un paio d'ore. Il prodotto di essa, dopo esser stato abbandonato a sè stesso per una notte viene scaldato a bagno-maria fino a che cessa lo svolgimento dei vapori di acido cloridrico e di anidride solforosa. Si ottiene così un liquido oleoso, denso e trasparente, il quale si mantiene in tale stato se si conserva, anche a lungo, fuori del contatto dell'aria umida; se però viene in presenza di umidità o si agita con acqua o con una soluzione diluita di carbonato sodico per lavarlo, allora esso da trasparente diviene tosto lattescente, e dopo qualche tempo si rapprende in una massa poltigliosa costituita da due sostanze: l'una oleosa, l'altra solida, bianca, cristallina. La sostanza oleosa è l'etere etilico dell'acido 6-cloro-3-ossibenzoico $C_6H_3OHClCOOC_2H_5$, mentre l'altra solida è l'etere etilico idrato di un isomero del predetto acido. Per separare queste due sostanze in modo facile si può filtrare nel vuoto per mezzo di un disco di porcellana bucherellato e coperto di carta bibula. Rimane così sul filtro la parte cristallina quasi scevra d'olio e nel filtrato passa il liquido oleoso.

Partendo da 29 grammi di metaossibenzoato etilico si sono ottenuti 12 grammi di clorometaossibenzoato etilico solido, e gr. 21 di quello liquido.

PORZIONE LIQUIDA.

6-cloro-3-ossibenzoato etilico. Il filtrato oleoso si presenta sotto forma di un liquido denso, trasparente di colore giallastro che abbandonato a sè stesso per lungo tempo in un ambiente freddo non si solidifica. Nel dubbio che il suo stato d'aggregazione dipendesse da impurezze ho voluto preparare quest'etere partendo dal cloroacido puro. A tale scopo il filtrato oleoso venne saponificato con idrato potassico al 35 $^0/_0$ riscaldando per qualche tempo a bagno-maria. La soluzione del sale potassico diluita con acqua e trattata con acido cloridrico diede un precipitato cristallino, che separato dal liquido e seccato, venne fatto bollire nel benzol dove è quasi insolubile. La parte rimasta indisciolta, cristallizzata un paio di volte dall'acqua bollente o da una soluzione diluita di acido cloridrico anch'essa calda, si separò sotto forma di lunghi aghi, duri, splendenti e fusibili a 178^0. Sciolto nell'acqua dà coi sali ferrici una colorazione rosso-violacea.

All'analisi ha dato i seguentl risultati:

Gr. 0,3307 di sostanza diedero gr. 0,5923 di anidride carbonica e gr. 0,1037 di acqua.

Gr. 0,3027 di sostanza diedero gr. 0,2412 di cloruro d'argento.

Su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3OHClCOOH$
C =	48,84	48,69
H =	3,48	2,89
Cl =	19,71	20,58

Quest'acido venne sciolto in alcool assoluto e sottoposto ad uua corrente di acido cloridrico secco. Il prodotto della reazione venne precipitato con acqua indi agitato con etere. L'estratto etereo lavato con carbonato sodico lasciò collo svaporamento un residuo che presentava tutti i caratteri fisici del primitivo filtrato oleoso.

La costituzione di questo etere etilico si deduce da quella dell'acido fusibile a 178° che è identieo all' acido 6-cloro-3-ossibenzoico ottenuto da Peratoner e Condorelli [1], i quali però lo descrivono fusibile a 169-170°. L'identità dei due acidi viene confermata, malgrado la leggiera diversità dei punti di fusione, dall'acido 6-cloro-3-metilossibenzoico che sarà descritto in seguito.

6-cloro-3-ossibenzoato metilico, $C_6H_3OHClCOOCH_3$. È stato preparato riscaldando 10 grammi di acido clorometaossibenzoico (fusibile a 178°) con gr. 16 di alcool metilico e gr. 1,5 di acido solforico concentrato. Il prodotto della reazione, liberato dall' alcool e trattato con una soluzione di carbonato sodico separò un prodotto che cristallizzato ripetute volte dall'alcool diluito si presentò sotto forma di grossi cristalli tabulari, splendenti, fusibili a 100°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3601 di sostanza diedero gr. 0,6803 di anidride carbonica, e gr. 0,1415 di acqua; e gr. 0,3604 di sostanza diedero grammi 0,2814 di cloruro d'argento.

Su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3OHClCOOCH_3$
C =	51,51	51,47
H =	4,34	3,75
Cl =	19,28	19,03

6-cloro-3-metilossibenzoato metilico, $C_6H_3OCH_3ClCOOCH_3$. Grammi 8,5 dell'etere precedente vennero scaldati con gr. 7 di ioduro di notile e con gr. 3 di idrato potassico in presenza di alcool metilico. Il prodotto della reazione dopo trattamento con acqua e carbonato sodico separò una sostanza oleosa che si mantenne liquida anche mantenendola parecchio tempo alla temperatura di zero. Questa sostanza oleosa, saponificata con potassa al 35 °/₀ diede coll'aggiunta di acido cloridrico l'acido 6-cloro-3-metilossibenzoico che cristallizzato varie volte dall'alcool diluito si separò in lunghi aghi splendenti fusibili a 168-169°.

(1) Gazz. Chim., loc. cit.

Peratoner e Condorelli [1] ossidando l'etere metilico del 6-cloro-metacresol hanno ottenuto un acido fusibile a 160-161°. Di fronte a tale rilevante differenza tra il punto di fusione del mio acido e quello del citato autore, ho creduto opportuno di ripetere le di lui esperienze partendo appunto dal 6-clorometacresol, ottenuto clorurando il metacresol col cloruro di solforile. L'acido ottenuto da me con questo metodo, dopo varie cristallizzazioni dall'alcool diluito si presentava in lunghi aghi bianchi fusibili a 170-171°.

L'identità dei predetti due acidi clorometilossibenzoici ci porta alla conclusione che l'acido cloroossibenzoico, che si ottiene clorurando l'acido metaossibenzoico, è identico a quello che proviene dalla ossidazione e successiva saponificazione del clorometacresolato metilico; e la differenza fra i punti di fusione di essi, 170° l'uno e 178° l'altro, proviene semplicemente dal fatto che l'acido che presenta il punto di fusione più elevato è stato ottenuto in maggior quantità, e ne è stata perciò più facile la purificazione.

Porzione solida.

Cloro-3-ossibenzoato etilico. $C_6H_3OHClCOOC_2H_5 . H_2O$. La sostanza solida che si ottenne trattando con acqua o con una soluzione diluita di carbonato sodico il prodotto dell'azione del cloruro di solforile sul metaossibenzoato etilico, come è stato detto, si separa dalla sostanza liquida filtrandola nel vuoto. Per purificarla ulteriormente essa si spreme tra carta e si cristallizza un paio di volte dall'alcool diluito bollente. Si ottengono così dei piccoli aghi bianchi, i quali fondono a 58° trasformandosi prima per la perdita di acqua ch'essi subiscono in un liquido torbido, che a temperatura più elevata diventa trasparente. La sostanza trattata a temperatura ordinaria con etere di petrolio rimane inalterata; se però la si scalda, si scinde in acqua che viene ad intorbidare il solvente, e nell'etere anidro che resta, a caldo, in soluzione. Allo stesso modo si comporta col benzol, ma a temperatura ordinaria. La sostanza si scioglie facilmente anche a freddo nell'etere e nell'alcool.

[1] Loco cit.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 2,5304 di sostanza idrata riscaldata verso i 70° in una corrente d'aria secca fina a perdita costante di peso, perdettero gr. 0,2056.

Quindi per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3OH.ClCOOC_2H_5.H_2O$
Acqua =	8,12	8,25.

Gr. 0,4798 di sostanza diedere gr. 0,32209 di cloruro d'argento.

Vale a dire su 100 parti:

	trovato	calcolato per la precedente formola
Cl =	16,60	16,24

Quest' etere idrato, perdendo acqua si trasforma in un liquido denso oleoso il quale in presenza di aria umida aumenta di peso e si trasforma nel primitivo etere cristallino.

Acido cloro-3-ossibenzoico, $C_6H_3OH.Cl.COOH$. È stato preparato saponificando con idrato potassico al 35 % l'etere precedente. La soluzione del sale potassico, se è diluita, coll'aggiunta di un acido, dapprima subisce un leggiero intorbidamente, ma dopo un certo tempo si rapprende in una massa quasi gelatinosa. L'acido venne purificato cristallizzandolo dal benzol bollente, da cui si separa in laminette prismatiche fusibili a 156-157°. Dall' acqua bollente si separa in cristalli fioccosi che hanno lo stesso punto di fusione. La soluzione acquosa di questo acido dà coi sali ferrici una colorazione rosso-violacea. Quest'acido, indipendentemente dal punto di fusione, di 21° più basso, si distingue facilmente dal suo isomero 6-cloro-3-ossibenzoico per essere solubile a caldo nel benzolo, e per la sua forma cristallina.

All'analisi ha dato i seguenti risultati.

I. Gr. 0,3687 di sostanza diedero gr. 0,6579 di anidride carbonica e gr. 0,1236 di acqua. Gr. 0,3440 di sostanza diedero grammi 0,27729 di cloruro d'argento.

II. Gr. 0,2961 di sostanza diedero gr. 0,0827 di acqua e grammi 0,5338 di anidride carbonica.

Vale a dire su 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_3OH.Cl.COOH$
	I.	II.	
C	48,65	49,16	48,69
H	3,71	3,10	2,89
Cl	19,94	—	20,58

Quest'acido eterificato con alcool assoluto ed HCl ha rigenerato l'etere fusibile a 58°. Esso è solubile nei carbonati alcalini; e bollito con acqua e carbonato baritico, si trasforma nel sale baritico solubile in acqua.

Sale argentico. $C_6H_3OH.Cl.COOAg$. Si ottiene sotto forma di precipitato bianco cristallino, trattando con nitrato d'argento la soluzione del sale baritico; esposto alla luce diventa violetto.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3038 di sostanza (disseccata nel vuoto in presenza d'acido solforico) diedero gr. 0,1165 di argento metallico.

E così su 100 parti:

	trovato	calcolato per la precedente formola
Ag =	38,34	38,64

Cloro-3-ossibenzoato metilico, $C_6H_3OHClCOOCH_3 + H_2O$. Questo etere è stato preparato riscaldando l' acido precedente con alcool metilico ed acido solforico concentrato. Dall'alcool molto diluito e bollente si separa in lunghi prismi bianchi i quali fondono a 70-71° perdendo acqua.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 1,4054 di sostanza, riscaldati alla temperatura di 70°, subiscono una perdita di gr. 0,1370 di acqua.

II. Gr. 1,9452 perdono gr. 0,1814 d'acqua.

Vale a dire su 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_3OH.Cl.COOH_3+H_2O$
	I.	II.	
Acqua =	9,74	9,32	8,80

L'aumento di perdita è dovuto ad una piccola porzione di sostanza che si volatilizza.

Gr. 0,3477 di sostanza non disseccata diedero gr. 0,24699 di cloruro d'argento.

Vale a dire su 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola data
Cl =	17,57	17,35

Cloro-3-ossibenzoato metilico, $C_6H_3OHClCOOCH_3$. Quest'etere anidro si ottiene riscaldando a 70⁰ l'etere idrato sopradescritto.

Esso fonde a 62-65⁰ e presenta tutti i caratteri organolettici di quello idrato.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2935 di sostanza diedero gr. 0,5524 di anidride carbonica e gr. 0,1105 di acqua.

Quindi su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3OHClCOOCH_3$
C =	51,31	51,47
H =	4,15	3,75

Cloro-3-metilossibenzoato metilico, $C_6.H_3.OCH_3ClCOOCH_3$. Questo etere è stato preparato riscaldando in tubo chiuso per parecchie ore a temperatura di 130⁰ una molecola di cloro-3-ossibenzoato metilico, con una molecola di potassa ed una di ioduro di metile in presenza di alcool metilico. Il prodotto della reazione cristalzato dall'alcool diluito si separa in aghi splendenti fusibili a 41-42⁰. Quest'etere dimetilico non contiene acqua: infatti gr. 0,1990 di etere riscaldati in corrente d'aria secca a 60⁰ perdettero grammi 0,0032 di acqua. La perdita trasformata in rapporto contesi-

male dà 1,60; mentre la teoria, per una molecola d'acqua richiede l'8,23 per cento.

Nelle acque madri provenienti dalla purificazione dell' acido 6-cloro-3-ossibenzoico si riscontra in piccola quantità un acido cristallizzato in pagliette fusibili attorno ai 100° che non è stato finora esaminato.

Tornerò presto su questo argomento trattandosi specialmente di un etere, che, secondo le mie conoscenze, rappresenta il primo esempio di composto, il quale, senza possedere la natura aldeidica o chetonica come il cloralio e l'acido mesoossalico, si combina ad una molecola di acqua cambiando nello stesso tempo il suo stato di aggregazione.

Prima di terminare mi è grato di porgere i più vivi e sentiti ringraziamenti al Dott. Corrado Bertini che nel breve tempo in cui fu mio preparatore con assiduità ed intelligenza mi prestò valido aiuto in queste ricerche.

Parma. Istituto di chimica. 1 maggio 1899.

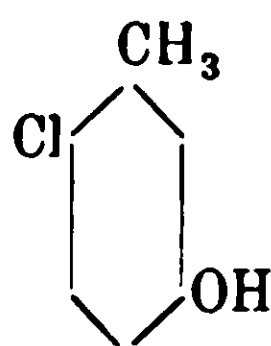
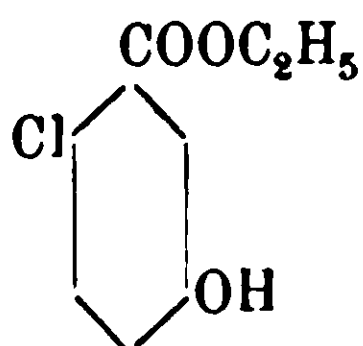
Sopra l'azione del cloruro di solforile sui 4-ossibenzoati alchilici;

di G. MAZZARA.

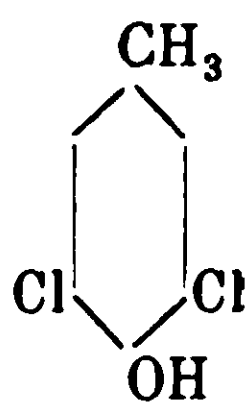
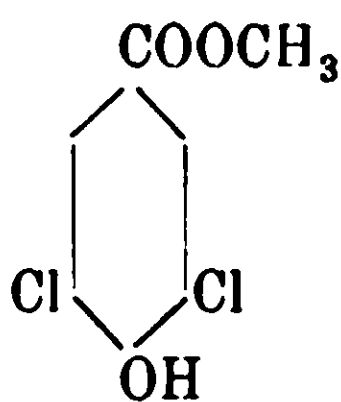
(*Giunta il 12 maggio 1899*).

Le ricerche che fanno oggetto di questa comunicazione vengono quasi a completare lo studio dell' azione di una molecola di cloruro di solforile sugli eteri (etilico e metilico) dei tre acidi ossibenzoici. Questo studio ci fa conoscere che il cloruro di solforile ingenera prodotti della stessa costituzione sia quando agisce sopra fenoli contenenti gruppi alchilici o gruppi carbossilici eterificati come $COOC_2H_5$ e $COOCH_3$. Esso ci fa pure noto che si forma sempre lo stesso numero di prodotti di sostituzione ad eccezione del

caso dell'acido metaossibenzoico che ne forma due di cui uno, peraltro, ha la stessa costituzione del prodotto clorurato del metacresol, come dagli schemi seguenti:

$COOC_2H_5$ Cl OH — CH_3 Cl OH

Giudicando dai pochi dicloroderivati che sinora sono stati ottenuti con questo metodo, si rileva che i predetti gruppi sia alchilici che carbossilici eterificati, orientano nello stesso modo l' entrata di due atomi di cloro nella molecola di un fenolo sostituito.

Così, clorurando gli eteri dell'acido paraossibenzoico si ottengono composti sostituiti come quelli del dicloroparacresol

$COOCH_3$ Cl Cl OH — CH_3 Cl Cl OH

A questo proposito mi preme far rilevare che la presenza di un gruppo negativo sia alchilico, sia carbossilico, non impedisce, anzi facilita l'entrata di due atomi di cloro nel fenol sostituito; e lo abbassamento di temperatura osservata nel caso del paracresol, non ha, a mio avviso, importanza eccessiva, giacchè gli eteri dell'acido paraossibenzoico, quando passano a dicloroderivati, reagiscono regolarmente col cloruro di solforile senza produrre, nell'atto in cui si sciolgono, sensibile abbassamento di temperatura.

Riguardo ai limiti di clorurazione è degna di menzione la diversità di comportamento dell'acido salicilico, il quale, rispetto al cloruro di solforile, si comporta come il fenol ordinario dando solo un monocloro derivato. Analogamente non dovrebbe anche l'ortocresol dare che il monocloroderivato, ma da esperienze in corso risulta invece che si ottenga il dicloro composto fusibile a 55°.

L'anomalia che presenta l'acido salicilico, rispetto agli altri acidi

ossibenzoici, di non combinarsi, cioè, a due atomi di cloro, ci porta nella conclusione che il limite di clorurazione dipenda più dalla posizione dei gruppi sostituenti che dalla loro natura.

Però, essendo ancora scarse le cognizioni in proposito, non è lecito trarre senz'altro delle conclusioni di indole generale.

Parte sperimentale.

(In collaborazione con A. Roland).

I. *Azione di una molecola di cloruro di solforile.*

Paraossibenzoato metilico. Per preparare quest' etere si è proceduto come nel caso del salicilato metilico. Grammi 10,5 di etere vennero mescolati con gr. 9,7 di cloruro di solforile. Dopo qualche tempo l'etere comincia a sciogliersi nel cloruro acido con elevamento di temperatura e svolgimento di vapori di acido cloridrico ed anidride solforosa. La reazione può dirsi terminata quando tutto il paraossibenzoato metilico è sciolto, dopo di chè la massa si solidifica. Riscaldato per qualche tempo a bagno maria, venne purificato cristallizzandolo ripetute volte dall' alcool diluito. Si presentò allora sotto forma di cristalli bianchi, aghiformi, splendenti, fusibili a 107^0.

All'analisi diede i segueoti risultati:

Gr. 0,3226 di etere diedero gr. 0,2557 di cloruro d'argento.

Vale a dire su 100 parti;

Cloro = 19,62

La teoria per la formola $C_6H_3OHClCOOCH_3$ del 5-cloro-4-ossibenzoato metilico darebbe su 100 parti:

Cloro = 19,01

Quest'etere, saponificato con potassa al 40 $^0/_0$, diede, dopo l'aggiunta di acido solforico diluito, un precipitato, il quale cristalliz-

zato varie volte dall'acqua bollente, si presentava sotto forma di cristalli serici fusibili a 169-170°. In soluzione acquosa dà coi sali ferrici una colorazione rosso-bruna. Quest'acido per le sue proprietà fisiche è identico a quello ottenuto da Lössner [1] riscaldando l'acido paraossibenzoico con $SbCl_5$. L'acido del Lössner viene descritto come 3-cloro-paraossibenzoico: ma nel trattato del Beilstein, come acidi della stessa costituzione, sono pure menzionati, uno fusibile a 187,5-188°, che è stato ottenuto da Peltzer [2] facendo agire il cloro sul paraossibenzoato argentico, ed un altro fusibile a 164-165° preparato da Kasse [3] riscaldando ortoclorofenol con tetracloruro di carbonio e potassa alcoolica. Che nell'acido da noi ottenuto il cloro occupi il posto orto rispetto all' ossidrile si deduce dal fatto che da esso si può ottenere l' acido 3-cloroanisico.

3-cloroanisato metilico. $C_6H_3OCH_3ClCOOCH_3$. Quest' etere è stato preparato riscaldando a bagno maria in tubo chiuso una molecola di acido cloroparaossibenzoico (fusibile a 170°) con due molecole di idrato potassico e due molecole di ioduro di metile in presenza di alcool metilico. Il prodotto della reazione, cristallizzato dall'alcool diluito si separa in cristalli bianchi splendenti fusibili a 93-94°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3568 di etere impiegato hanno dato gr. 0,2598 di cloruro di argento.

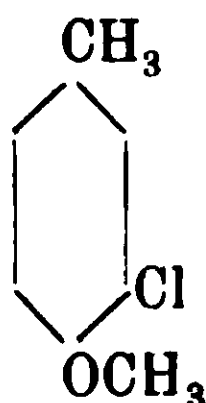
Cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_6H_3OCH_3ClCOOCH_3$
Cloro =	17,96	17,68

Quest'etere saponificato con potassa al 40 % diede dopo l' aggiunta di acido cloridrico, un acido che cristallizzato varie volte dall'acido acetico diluito si presenta in scagliette fusibili a 214,5-215°. Esso è identico all'acido 3-cloroanisico ottenuto da Schall e

(1) Ionr. prat. [2] 13,482.
(2) Annalen 146-286.
(3) Berichte 10, 2192.

Dralle [1] ossidando con acido cromico in soluzione acetica il 3-cloro-p-cresolato metilico

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \text{(benzene ring)} \\ \quad Cl \\ OCH_3 \end{array}$$

3-cloro-4-ossibenzoato etilico. $C_6H_3OHClCOOC_2H_5$. È stato preparato clorurando direttamente con cloruro di solforile il paraossibenzoato etilico, il quale a sua volta fu ottenuto eterificando con alcool ed acido solforico l'acido paraossibenzoico. Il cloruro di solforile agisce su questo etere come su quello metilico: anche in questo caso l'etere si scioglie nel cloruro acido, e la massa liquida, appena cessata la reazione diventa solida. Il prodotto della reazione si purifica cristallizzandolo ripetute volte dall' alcool diluito. Si ottiene così sotto forma di aghi fioccosi splendenti fusibili a 77-78°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,4160 di etere diedero gr. 0,2830 di cloruro d'argento.

Cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola precedente
Cloro =	16,82	17,68

II. *Azione di due molecole di cloruro di solforile.*

3-5-dicloro-4-ossibenzoato etilico. $C_6H_2OHCl_2COOC_2H_5$. Grammi 25 di paraossibenzoato etilico vennero mescolati con gr. 41 di cloruro di solforile. Per completare la reazione, dopo una notte di riposo, il prodotto venne scaldato per qualche tempo a bagno-maria, cioè fino a che non si sviluppavano più vapori di acido cloridrico. Il prodotto della reazione, lavato con acqua, venne cristallizzato pa-

[1] Berichte, 17, 2529.

recchie volte dall'alcool diluito. Si ottenne così sotto forma di piccoli cristalli bianchi, aghiformi i quali fondono a 116°. Esso è solubile nel benzol e nell'etere di petrolio.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,2872 di sostanza diedero gr. 0,3504 di cloruro d'argento.

Vale a dire su 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_2OHCl_2COOC_2H_5$
Cloro =	30,18	30,21

Quest'etere saponificato con potassa al 35 % e trattato con acido cloridrico diede un acido il quale cristallizzato dall' alcool diluito si separa in sottili cristalli bianchi fusibili a 257-258°,5.

L'acido dicloroparaossibenzoico ottenuto da Lössner [1] fonde a 255-256° e quello preparato da Zincke facendo agire il cloro sull'acido paraossibenzoico in soluzione acetica fonde a 259-260°.

3-5-dicloro-4-ossibenzoato metilico. $C_6H_2OHCl_2COOCH_3$. È stato preparato facendo agire due molecole di cloruro di solforile sopra una di paraossibenzoato etilico. Il prodotto della reazione, purificato per cristallizzazione dall'alcool diluito, si presenta in aghi bianchi splendenti i quali fondono a 121°, secondo Zincke a 121-122°. Questo dicloroetere riscaldato con cloruro di acetile diede il derivato acetilico, che si presenta in pagliette, fusibile a 70-71°. Secondo Zincke [2] esso fonde a 68-69°.

[1] Iou. pr [2] 13, 434.

[2] Annalen 261, 250.

Riassunto dei prodotti ottenuti per l'azione del cloruro di solforil[e] sugli ossibenzoati alchilici.

	Punto d[i fusione]
I. Salicilato etilico.	(1)
5-clorosalicilato etilico. $C_6H_3OHClCOOC_2H_5$	25°
5-cloroetilsalicilato etilico *. $C_6H_3OC_2H_5ClCOOC_2H_5$	liquido
Acido 5-cloroetilsalicilico *. $C_6H_3OC_2H_5ClCOOH$	118°
5-clorosalicilammide. $C_6H_3OHClCONH_2$	223,5-224
Acido 5-clorosalicilico. $C_6H_3OHClCOOH$	172°
II. Metaossibenzoato etilico.	
6-cloro-3-ossibenzoato etilico *. $C_6H_3OHClCOOC_2H_5$.	liquido
Cloro-3-ossibenzoato etilico idrato * (isomero). $C_6H_3OHClCOOC_2H_5.H_2O$.	58°
Cloro-3-ossibenzoato etilico anidro * (isomero). $C_6H_3OHClCOOC_2H^5$ . .	liquido
Acido 6-cloro-3-ossibenzoico. $C_6H_3OHClCOOH$.	178°
Acido cloro-3-ossibenzoico * (isomero)	156-157°
6-cloro-3-ossibenzoato metilico *. $C_6H_3OHClCOOCH_3$	100°
Cloro-3-ossibenzoato metilico idrato * (isomero). $C_6H_3OHClCOOCH_3.H_2O$.	70-71°
Cloro-3-ossibenzoato metilico anidro * (isomero). $C_0H_3OHClCOOCH_3$ . .	62-65°
6-cloro-3-metilossibenzoato metilico *. $C_6H_3OCH_3ClCOOCH_3$	liquido
Cloro-3-metilossibenzoato metilico * (isomero)	41-42°
Acido 6-cloro-3-metilossibenzoico. $C_6H_3OCH_3ClCOOH$	168-169°
III. Paraossibenzoato metilico.	
5-cloro-4-ossibenzoato metilico *. $C_6H_3OHClCOOCH_3$	107°
Acido 5-cloro-4-ossibenzoico. $C_6H_3OHClCOOH$.	169-170°
3-cloroanisato metilico *. $C_6H_3OCH_3ClCOOCH_3$	93-94°
Acido 3-cloroanisico. $C_6H_3PCH_3ClCOOH$	214,5-213
3-cloro-4 ossibenzoato etilico *. $C_6H_3OHClCOOC_2H_5$.	77-78°
3-5-dicloro-4-ossibenzoato etilico * $C_6H_2OHCl_2COOC_2H_5$	116°
3-5-dicloro-4-ossibenzoato melilico. $C_6H_2OHCl_2COOCH_3$	121-122°
Acido 3-5-dicloro-4-ossibenzoico. $C_6H_2OHCl_2COOH$.	257-258°,
Der. acetilico del 3-5-dicloro-4-ossibenzoato metilico. $C_6H_2OCOOCH_3Cl_2COOCH_3$	70 71°

(1) Ottenuti nelle mie esperienze.
(2) Dati da altri autori.
(*) I prodotti segnati coll'asterisco non erano ancora conosciuti.

Parma. Dall'Istituto di Chimica della R. Università. 10 Maggio 1899.

Sopra una reazione colorata dell'alcool vinilico;

nota del dott. ENRICO RIMINI.

(Giunta il 18 aprile 1899).

Occupandomi di uno studio comparativo dei vari metodi proposti pel dosaggio rapido dei grassi nel latte e specialmente nei formaggi, ho rivolto anche la mia attenzione a quello consigliato dal Bodzynski, che si fonda sul principio stabilito da Werner Schimd della dissoluzione della caseina nell'acido cloridrico.

Nell'esecuzione di questo processo ebbi a constatare che l'imbrunimento già notato dall'autore sopracitato è dovuto all'acido cloridrico, assumeva una intensità, la quale andava aumentando colla concentrazione dell'acido impiegato; usando poi acido cloridrico di densità = 1,19 si otteneva una colorazione azzurro-violacea intensa, poco stabile e che dopo breve tempo diveniva bruno-oscura.

Tale reazione non poteva a meno di sorprendermi e mi indusse a ricercarne la causa.

A tutta prima si sarebbe potuto attribuire detta colorazione alla ben nota reazione di Schiff; una l'intensità, la velocità della sua formazione ed il fatto di non ottenerla senza l'aggiunta dell'etere, mi convinsero che accadeva qualche cosa di ben diverso.

Allora veniva spontaneo l'attribuire la reazione all'azione dell'acido cloridrico concentrato sopra qualche sostanza colorante artificiale contenuta nel formaggio. Questa supposizione però doveva ben presto cadere avendo riscontrato che anche da vari altri formaggi, genuini per la loro provenienza, operando nelle stesse condizioni, si otteneva sempre la su accennata colorazione.

Rimaneva così anche escluso che questa potesse dipendere da una qualsivoglia altra sofisticazione del formaggio e quindi rendevasi evidente di doverne ricercare la causa nell'etere.

Il modo con cui ho operato è il seguente: Dopo avere agitato in un tubo da saggio, del formaggio con acido cloridrico concentrato allo scopo di sciogliere la caseina, aggiungeva alcune gocce dell'etere ed agitava di nuovo oppure riscaldava leggermente.

Ora usando vari campioni di etere esistenti nel laboratorio, ebbi la reazione talora più, talora meno intensa, ed in fine adoperando

etere distillato di recente sulla calce o sul sodio, non riuscii ad ottenere colorazione alcuna.

Quale impurità dell'etere dunque prendeva parte in questa reazione?

Le sostanze che per una mal condotta preparazione dell' etere o per impiego di materiali impuri potrebbero trovarsi presenti nell'etere ottenuto, sono: alcol metilico, etilico, amilico, aldeide, acetica, valerianica, furfurolo, acetale, acidi formico, acetico, solforoso, etilsolforico ed acetone.

Da nessuna di queste sostanze, esperimentando in varie condizioni, potei arrivare ai risultati che si hanno coll' etere commerciale.

Peraltro secondo un lavoro di Poleck e Thümmel, l' etere conterrebbe sempre tracce di acqua ossigenata ed alcol vinilico ($CH_2 = CH . OH$).

Esperienze all'uopo istituite mi dimostrarono che l'acqua ossigenata da sola non dà luogo alla reazione.

Questa invece si ottiene costantemente con etere purissimo, distillato su calce, qualora venga agitato con acqua ossigenata, non soverchiamente concentrata.

Ne veniva di conseguenza di dover attribuire la colorazione ad un prodotto di ossidazione dell' etere. Questo prodotto è precisamente l'*alcool vinilico.*

Per caratterizzare questo alcool, che d'altra parte non si è potuto mai isolare, Poleck e Thümmel propongono di trattare l'etere in esame con ossicloruro di mercurio, avendosi così nel caso della presenza di alcool vinilico, un precipitato bianco dovuto alla formazione di vinilossicloruro di mercurio.

Questa impurezza si può altresì eliminare per distillazione su alcali o coll'aggiunta di alcune gocce di fenilidrazina, poichè l'alcool-vinilico viene decomposto nel primo caso e trattenuto nel secondo. Ora, avendo sottoposto l' etere, che dava la reazione colorata, ai trattamenti consigliati da Poleck e Thümmel, ho potuto osservare che essa più non si forma.

Con ciò rimane dimostrata la validità dell'asserzione su esposta cioè trattarsi di una reazione colorata dell'alcool vinilico.

Si aggiunga un'altra osservazione che collima perfettamente con quelle di Poleck e Thümmel.

Questi ricercatori osservarono che anche alcuni campioni di paraldeide reagivano coll'ossicloruro di mercurio. Or bene, sostituendo all'etere un campione di paraldeide di vecchia data, io pure ho notato la colorazione che si ottiene cogli eteri commerciali.

Giunto a questo punto ho tentato di vedere quale costituente del formaggio contribuisse, coll'alcoolvinilico, alla reazione.

I grassi erano tosto da escludere perchè la reazione è data dalla soluzione cloridrica e non dallo strato etereo che sormonta. Quindi era ovvio pensare alla caseina o ad un suo prodotto di scomposizione per opera dell' acido cloridrico concentrato. Io non ho potuto addentrarmi in uno studio particolareggiato della reazione in questo senso, ho però verificato che altri albuminoidi e specialmente i peptoni si prestano allo scopo. Ma se si passa a prodotti di scomposizione più avanzata, come ad esempio ad acidi amidati (glicocolla, acido aspartico, asparagina, tirosina, leucina) a fenoli, ad indoli non si ha alcun risultato, come pure non si riesce ad ottenere la colorazione se si riscalda a lungo il peptone coll'acido cloridrico e se si eseguisce la ricerca sul liquido raffreddato.

Qui, credo opportuno richiamare una reazione proposta da Liebermann per gli albuminoidi.

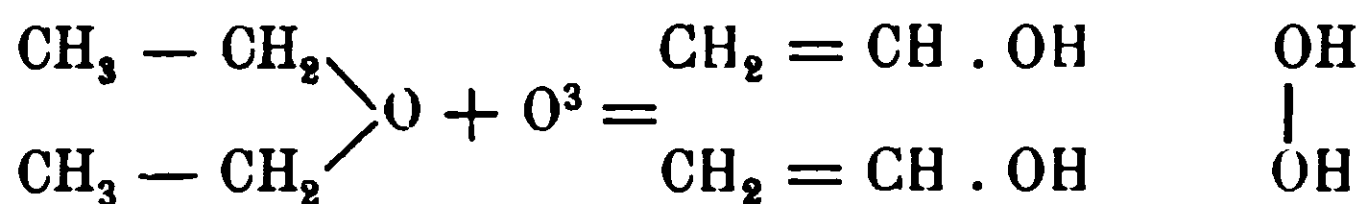
Secondo questo scienziato gli albuminoidi, bolliti previamente con alcool e poi lavati con etere, si colorano per riscaldamento, con acido cloridrico concentrato ($d = 1,19$) intensamente in azzurro violaceo. Questa reazione avviene con albuminoidi, globuline e sintonine; ma non con emoglobina, condrina e cheratina.

Ora poichè io ho ripetuto la reazione avendo risultato positivo o negativo a seconda che impiegava etere commerciale od etere puro, così è certo che quanto asserisce Liebermann è dovuta al fatto che egli per il lavaggio adoperò un etere impuro per alcool vinilico.

Come potrebbe ora spiegarsi la formazione di alcool vinilico nell'etere etilico?

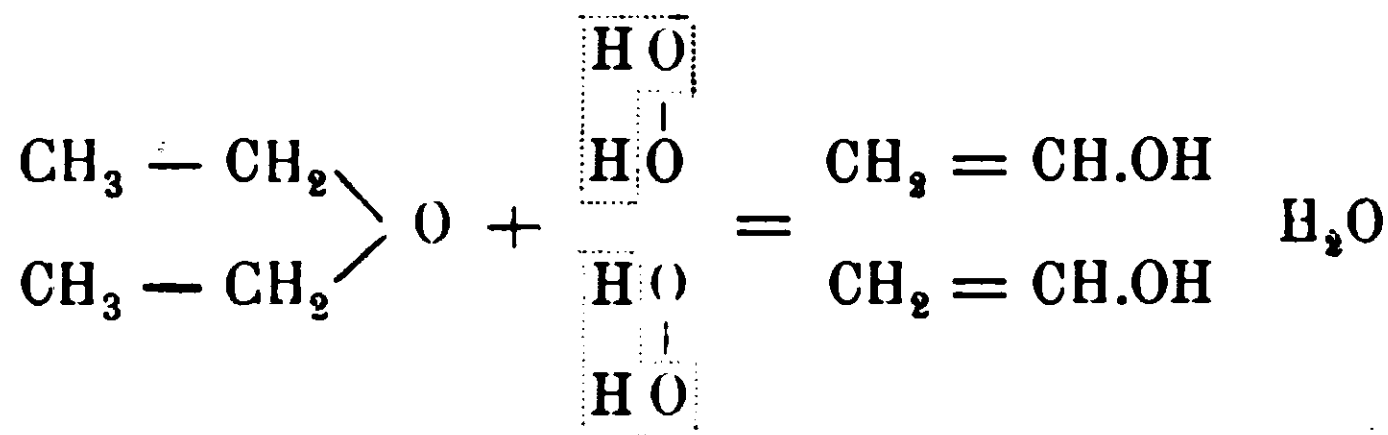
La presenza di questo alcool nell'etere si collega con quella dell'acqua ossigenata.

Per l'acqua ossigenata infatti le ipotesi preponderanti sono due: Quella di Schaer, il quale ritiene che per la lenta ossidazione dell'etere all' aria, si formino contemporaneamente alcool vinilico ed acqua ossigenata secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} CH_3 - CH_2 \\ CH_3 - CH_2 \end{matrix} \Big> O + O^3 = \begin{matrix} CH_2 = CH \,.\, OH \\ CH_2 = CH \,.\, OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Secondo Richardson invece per azione della luce, l'ossigeno dell'aria si fisserebbe sull' acqua dell'etere umido e formerebbe acqua ossigenata.

Quest' ipotesi però avrebbe perduto il suo valore per opera di Dunstan e Dymond, i quali dimostrarono che un etere, una volta purificato non è più capace di ossidarsi con produzione di acqua ossigenata.

Ora a me pare che i risultati delle mie ricerche sieno tali da rendere l'ipotesi del Richardson non del tutto priva di valore. Si potrebbe infatti supporre che nell'etere in condizioni speciali possa formarsi acqua ossigenata, la quale, a sua volta, agirebbe sull' etere determinando la produzione di alcool vinilico secondo la seguente equazione :

$$\begin{matrix} CH_3 - CH_2 \\ CH_3 - CH_2 \end{matrix} \Big> O + \begin{matrix} HO \\ | \\ HO \\ HO \\ | \\ HO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 = CH.OH \\ CH_2 = CH.OH \end{matrix} \quad H_2O$$

Il fatto principale poi notato da Dunstan e Dymond che in un etere, una volta purificato, non si riesce più anche dopo molto tempo a svelare tracce di acqua ossigenata, potrebbe trovare, una spiegazione in ciò che l'acqua ossigenata man mano che si forma viene dall'etere consumata per la produzione dell'alcool vinilico.

Infatti in un etere purissimo, esposto per quattro mesi alla luce ed all'aria, io ho potuto dimostrare, colla reazione più volte accennata, la presenza di alcool vinilico, mentre riuscì negativa qualsiasi prova consigliata per la ricerca dell'acqua ossigenata. Quella da me esposta è naturalmente, al pari delle altre, una pura ipotesi; essa però è confortata dal fatto che per mezzo di una leggera ossidazione con acqua ossigenata si può ottenere dall'etere alcool vinilico.

Roma. Laboratori della Sanità Pubblica, diretti dal Prof. B. Gosio. Aprile 1899.

Solfuro ed iposolfito di mercuriofenile;

nota di L. PESCI.

(Giunta il 3 maggio 1899).

Solfuro di mercuriofenile.

Si ottenne trattando la soluzione di acetato di mercuriofenile nell'acetato d'ammonio ammoniacale, con un solfuro alcalino, oppure con acido solfidrico. È una polvere bianca amorfa, insolubile nell'acqua e nell'alcol. Si scioglie nel cloroformio con pronta alterazione, indicata dalla separazione di una sostanza polverosa gialla. Trattato con acido cloridrico fumante a caldo, vi si scioglie lentamente per intero con isvolgimento di acido solfidrico. Messo a contatto collo stesso acido deluito ed operando a freddo, svolge pure acido solfidrico e si colorisce in breve tempo di nero. Scaldato a 108° si scompone con forte annerimento.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,3806 di sostanza fornirono gr. 0,3038 di HgS.
II. Gr. 0,3434 di sostanza fornirono gr. 0,1509 di $SBaH_4$.

	calcolato per $(C_6H_5Hg)_2S$	Trovato	
		I.	II.
Hg	68,26 %	68,81	—
S	5,46 „	—	6,03

Il solfuro di mercuriofenile si scioglie a freddo nel solfuro di carbonio. Lo sciolto abbandonato ad evaporazione spontanea, depone una sostanza cristallizzata in forma di aghi sottili, dapprincipio scoloriti e completamente risolubili nel solfuro di carbonio; poi, dopo breve tempo, leggermente colorati di giallo e risolubili parzialmente soltanto nello stesso solvente. Questo composto è insolubile nell'acqua e nell'alcol, poco solubile nell'etere e nel benzolo, molto solubile nel cloroformio. Si scioglie completamente anche nell'acido cloridrico fumante a caldo. Annerisce a 108° producendo solfuro mercurico e svolgendo solfuro di carbonio. Scaldato

col benzolo si scompone rapidamente producendo solfuro mercurico e mercuriodifenile, il quale si ricava puro ben cristallizzato, fusibile a 121° evaporando il benzolo filtrato.

Le analisi di questo prodotto diedero risultati non molto concordanti, i quali però conducevano abbastanza indicativamente alla composizione del *solfocarbonato di mercuriofenile* $(C_6H_5Hg)_2S_3C$.

Il solfuro di mercuriofenile fatto bollire in apparecchio a ricadere con alcol, si decompone producendo solfuro mercurico e mercuriodifenile

$$(C_6H_5Hg)_2S = HgS + (C_6H_5)_2Hg \ .$$

Filtrando difatti il liquido bollente ed abbandonandolo a lento raffreddamento si ottenne il mercuriodifenile ben cristallizzato in forma di aghi fusibili a 121-122°, i quali all'analisi diedero il risultato seguente:

Gr. 0,2942 di sostanza fornirono gr. 0,1914 di HgS:

	calcolato per $(C_6H_5)_2Hg$	trovato
Hg	56,50 %	56,08

Dreher ed Otto [1] trattando il bromuro di mercuriofenile con solfuro di potassio in soluzione alcolica ed operando alla temperatura della ebollizione, ottennero bromuro di potassio, mercuriodifenile e solfuro mercurico. Evidentemente in queste condizioni si forma dapprima il solfuro di mercuriofenile, che successivamente si decompone, per azione del calore, nel sopraindicato modo.

Iposolfito di mercuriofenile.

Alla soluzione di acetato di mercuriofenile (due molecole) nell'acetato d'ammonio ammoniacale, si aggiunse uno sciolto di iposolfito di sodio (una molecola). Si formò un precipitato bianco amorfo, insolubile nei solventi ordinarî, solubile nell'acido cloridrico concentrato con isvolgimento di anidride solforosa e separazione

[1] Heits f. Chem.. VI, 9 (1870).

di solfo. Esposto all'azione del calore resiste fino a 200° senza apparentemente alterarsi.

Gr. 0,3819 di sostanza fornirono gr. 0,2652 di HgS.

	calcolato per $(C_6H_5Hg)_2S_2O_3$	trovato
Hg	60,06 %	59,86

L' iposolfito di mercuriofenile si scioglie molto facilmente nella soluzione acquosa di iposolfito di sodio. Lo sciolto lasciato a se depone una sostanza cristallizzata in forma di aghi sottili scoloriti, la quale fatta ricristallizzazione dall' alcol bollente fu riconosciuta per mercuriodifenile. Fondeva diffatti a 121-122°, era molto solubile nel benzolo, ed all'analisi diede i risultati seguenti :

I. Gr. 0,3964 di sostanza fornirono gr. 0,2627 di HgS.
II. Gr. 0,4680 „ „ „ 0,3086 „

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Hg	56,50 %	57,06	56,84

Da quanto è sopra esposto risulta che certi composti di mercuriofenile possono in modo molto semplice produrre il mercuriodifenile.

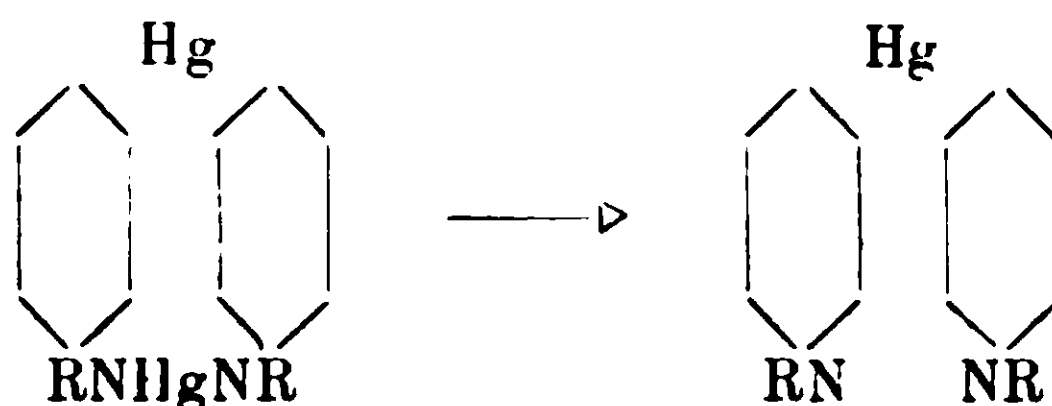
Nei casi descritti, la reazione avviene fra i due gruppi mercuriofenilici, del solfuro o dell'iposolfito, i quali perdono in comune un atomo del metallo sotto forma di solfuro o di iposolfito, mentre l'altro resta congiunto ai due alfili.

Questo fatto, impreveduto ed anche imprevedibile, ha uua certa importanza per lo studio dei composti organomercurici derivati dalle aniline ed alcaloidi simili.

Di questi composti si hanno diversi tipi [1]. Per quelli contenenti mercurio nucleare ed ammonico al tempo istesso la costituzione si stabilisce mediante la reazione che danno coll' ioduro di metile

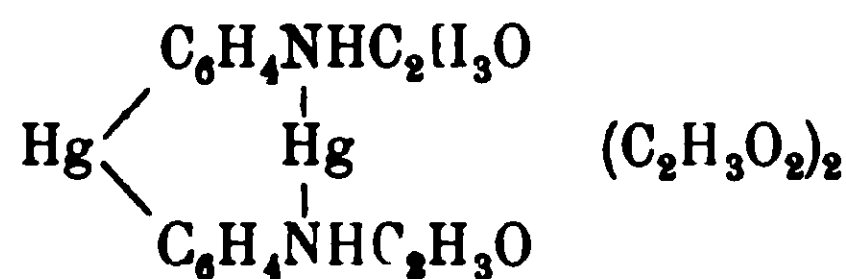
(1) Gazz. Chim. XXVIII. b, 440.

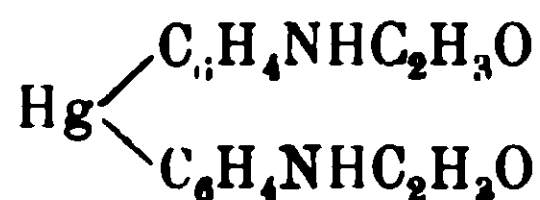
ed anche con quella che danno quando vengano trattati coi solfuri alcalini in porporzioni debite; con che si elimina sotto forma di solfuro il solo mercurio ammonico, quello nucleare restando intatto :

$$\text{RNHgNR (Hg, due nuclei)} \longrightarrow \text{RN} \quad \text{NR (Hg, due nuclei)}$$

All'istesso risultato si arrivava mediante l'applicazione dell'iposolfito di sodio, per azione del quale il solo mercurio ammonico viene eliminato sotto forma di doppio iposolfito di mercurio e di sodio.

Ora all' argomento dello studio dei composti organo-mercurici derivati dall'acetanilide, studio del quale mi occupo tuttora, è avvenuto un fatto, il quale è stato appunto il movente delle ricerche che ho sopra esposte.

Io descrissi già ([1]) un composto il quale si forma facendo reagire in seno all'acqua bollente l'acetato mercurico con acetanilide e gli attribuì la costituzione:

$$Hg\begin{cases} C_6H_4NHC_2H_3O \\ \quad | \\ \quad Hg \\ \quad | \\ C_6H_4NHC_2H_3O \end{cases} \qquad (C_2H_3O_2)_2$$

basandomi esclusivamente sul fatto che l' idrato corrispondente a questo sale trattato con solfuro di sodio oppure con solfidrato di bario forniva la *p.mercurioacetanilide*

$$Hg\begin{cases} C_6H_4NHC_2H_3O \\ C_6H_4NHC_2H_3O \end{cases}$$

Ora avendo preparato il composto ad un sol nucleo $C_2H_3O_2Hg$.

([1]) Gazz. Chim. XXIV, b, 449.

$C_6H_4NHC_2H_3O$, fondendo la p.mercurioacetanilide (1 mol.) con acetato mercurico (1 mol.), o decomponendo la stessa p.mercurioacetanilide mediante acido acetico bollente, ed anche fondendo l'acetanilide con acetato mercurico presi in quantità equimolecolari, trovai che questo composto era identico a quello già precedentemente descritto e forniva come il medesimo p.mercurioacetanilide per opera dei solfuri alcalini ed anche dell'iposolfito di sodio.

Mentre potevasi spiegare che la costituzione del primo acetato da me primamente proposta fosse erronea e si trattasse anche in quel caso del composto ad un solo nucleo, avuto riguardo alle condizioni della reazione, cioè una temperatura elevata lungamente durata in presenza di acido acetico libero, conveniva però dimostrare come si potesse dai composti ad un sol nucleo del tipo

HgR
/\
| |, passare a quelli a nucleo doppio
\/

Hg
/\ /\
| | | per mezzo dei
\/ \/

solfuri alcalini o dell'iposolfito di sodio, la qual cosa fu raggiunta mediante le esperienze fatte sopra il solfuro e l'iposolfito di mercuriofenile.

La produzione adunque di composti a due nuclei, contenenti soltanto mercurio nucleare, per opera dei solfuri e degli iposolfiti alcalini non può bastare per istabilire se i composti mercurioanilici e simili contengano mercurio ammonico. Il riconoscimento di questo mercurio si potrà effettuare mediante la reazione che si può ottenere coll'ioduro di metile [1] oppure trattando i composti stessi con soluzioni acquose di ioduri alcalini, per opera dei quali detto mercurio viene eliminato rapidamente, anche alla temperatura ordinaria, sotto forma di ioduro mercurico che entra in soluzione allo stato di doppio ioduro e può essere riconosciuto trasformandolo in solfuro mediante idrogeno solforato o solfuro ammonico.

Che poi i composti ad un solo nucleo contenenti soltanto mercurio nucleare non vengano in queste condizioni decomposti ne ebbi prova nelle esperienze seguenti:

Si trattò per più ore all'ebollizione, in apparecchio a ricadere, l'acetato di mercuriofenile con una soluzione alcolica concentrata

(1) Gazz. Chim. XXVIII. b, 441.

di ioduro potassico. Il liquido filtrato bollente abbandonò per raffreddamento il ioduro di mercuriofenile in belle lamine brillanti fusibili a 268-269^0. Separate queste ed evaporato lo sciolto alcolico se ne ebbe un residuo il quale ripreso con acqua e trattato con solfuro ammonico non produsse, come era da prevedersi, traccia di solfuro di mercurio.

Neanche l'acetato di p.mercurioacetanilide,

$$C_2H_3O_2Hg \, . \, C_6H_4NHC_2H_3$$

trattato con soluzione acquosa di ioduro potassico cedette al liquido mercurico ionizzabile.

Parma. R. Università. Aprile 1899.

Ricerche sperimentali sopra nuovi materiali esplosivi e detonanti;

nota II di UGO ALVISI.

(Giunta il 10 maggio 1899).

È noto che gli effetti di un esplosivo o di un detonante possono variare, tanto nella specie come nell'intensità, a seconda del *materiale determinante l'esplosione* che viene adoperato. Scegliendo opportunamente quest'ultimo, noi possiamo da un esplosivo o detonante trarre i vantaggi più alti possibili e possiamo anche variare la forma d'esplosione secondo i diversi usi. Questo fatto, che ha dato luogo ad una delle questioni teoricamente più brillanti nella scienza degli esplosivi, ha anche dal punto di vista della pratica applicazicne una grandissima importanza. Io che sono riuscito, come dimostrerò in altra nota, variando i detonatori ad ottenere anche dagli esplosivi comunemente in uso effetti maggiori di quelli che attualmente se ne ottengono, non mi stancherò mai di richiamare l'attenzione dei tecnici sopra questo genere di ricerche, che richiedono ancora un vasto contributo sperimentale.

In un'altra nota, già pubblicata in questa Gazzetta, io ho trattato di alcuni nuovi materiali esplosivi a base di perclorato d'ammonio da me scoperti, ed ho accennato ad altri su cui m'intrat-

terrò poi. Mio primo pensiero fu di ricercare i detonatori più adatti, onde trarre dai miei prodotti il più grande effetto possibile. Mi limito per ora a descriverne soltanto alcuni atti per le dinamiti e gomme gelatine al perclorato d'ammonio, cremoniti, ecc.

Detonatori a base di fulminato di mercurio e di perclorato d'ammonio.

Riserbandomi in altre comunicazioni di trattare della composizione quantitativa più utile dei detonatori a base di fulminato di mercurio e di perclorato d'ammonio, per ogni singolo caso, quando, parlando di nuovi esplosivi e detonanti al perclorato di ammonio, stabilirò il miglior modo per incendiarne le diverse specie, qui mi limito a riferire su due punti che ritengo intanto di qualche interesse, e cioè:

1° Come in tesi generale io ho riscontrato che per ottenere il massimo effetto da un esplosivo o detonante al perclorato di ammonio, adoperando detonatori a fulminato di mercurio, sia necessario aggiungere a questi ultimi del perclorato d'ammonio. Si verifica allora tra detonatore e detonante un sincronismo di onde esplosive, o, per dirlo con parola comune, una consonanza il cui risultato finale è sempre il preferibile.

2° Qual proprietà presentino i detonatori a base di fulminato di mercurio e perclorato d'ammonio.

È inutile dilungarsi sul modo di fabbricare i detonatori su accennati. Basta mescolare intimamente il fulminato di mercurio col perclorato di ammonio nelle dosi stabilite, introdurli e comprimerli nei tubetti di rame in uso, rivestendo il materiale detonante di vernice che lo preservi dal contatto col rame, come spesso si opera per gli inneschi ordinarî, i quali vengono poi incendiati con a solita miccia ecc.

In quanto alla 1ª questione importa subito rilevare un fenomeno assai interessante. Se voi prendete certe dinamiti o gomme gelatine e v'introducete del perclorato di ammonio e fate esplodere il materiale con detonatori ordinarî a fulminato di mercurio (e tali detonatori, come ognuno sa, possono risultare di fulminato di mercurio con clorato di potassio o con salnitro o con sostanza inerte ecc., ma in generale non contenenti mai meno dell'80 % di ful-

minato e frequentemente formati con 90 % di fulminato di mercurio e 10 % di clorato di potassio) otterrete un effetto che talvolta non differisce da quello del materiale primo preso da solo (cioè senza perclorato) o gli è di poco superiore.

Se viceversa incendiate queste dinamiti o gomme al perclorato con detonatori a fulminato, contenenti pure del perclorato, otterrete effetti assai maggiori. Questo fenomeno, *qualitativamente parlando*, si può dire generale per tutti i materiali esplosivi a base di perclorato di ammonio: quantitativamente parlando presenta variazioni secondo la natura dei prodotti. Io citerò qui un solo eeempio tra i molteplici risultati sperimentali che mi hanno condotto alla conclusione generale surriferita (la quale naturalmente può anche presentare qualche eccezione), esempio così evidente da richiamare l'attenzione dei tecnici.

Dal 17 al 20 agosto dell'anno testè decorso, nella fabbrica degli esplosivi di Cugny presso Montigny sur Loing (Seine et Marne) a poca distanza da Parigi, io sperimentai alcuni miei nuovi prodotti esplosivi insieme all'egregio direttore chimico della fabbrica istessa P. Deschamps, cui debbo ampî ringraziamenti per la cortesia con cui volle essermi compagno nelle esperienze. Orbene tra le molteplici prove fatte a Cugny io citerò come più evidenti quelle riguardanti la gomma B, che là si fabbrica e che ha la seguente composizione:

Nitroglicerina	82
Fulmicotone	6
Salnitro	9
Farina di legno	3

Le provo vennero eseguite in cilindro di piombo di cm 20 × 20 con i metodi ordinarî in uso per i prodotti da mina. Le stesse prove vennero ripetute poi nell'officina dell' egregio meccanico V. Emidio Pulifici in Magliano Sabino, con prodotti preparati da me e operando in sfere di piombo. Che l' esperimento nelle sfere di piombo sia tale da permettere un apprezzamento utile lo si rileva anche da una recente nota di R. Auzenat-Paulilles. *Génie Civil*, tomo 34, 28 gennaio 1899, pag. 203.

Prove nei cilindri di piombo.

(carica 10 grammi)

Gomma B. al 20 $^0/_0$ di perclorato d'ammonio. . . . . *incendiata con innesco Gomont di Parigi* [1] *(ordinario) da 2 grammi* cm^3 570

Gomma B. Sostituendo il perclorato al salnitro secondo gli equivalenti chimici supponendo che una molecola di perclorato dia 4 atomi di ossigeno attivo, cioè a combustione incompleta, poichè per combustione completa occorrono due molecole di perclorato cedenti ciascuna 2 atomi di ossigeno (e qui alla parola completa o incompleta da un significato che è già stato esplicato altrove). . . *incendiata con detonatore come sopra* . . . cm^3 665

Gomma B. Preparata come sopra. . . *incendiata con detonatore Alvisi al 50 $^0/_0$ di fulminato di mercurio e al 50 $^0/_0$ di perclorato d'ammonio* cm^3 695

Gomma B. Rimpiazzando il salnitro col perclorato di ammonio a pesi uguali. . . . . *incendiata con detonatore Alvisi al 60 $^0/_0$ di fulminato e al 40 $^0/_0$ di perclorato*. . . . . cm^3 665

In ulteriori prove incendiando con il detonatore Gomant non si potè superare l'effetto corrispondente a. . . . . . . cm^3 620

[1] L'innesco o detonatore Gomant contiene probabilmente il clorato di potassio e il fulminato non vi è inferiore all'80 $^0/_0$; può raggiungere il 90 $^0/_0$. È uno dei più buoni detonatori.

Una mia gomma gelatina fabbricata a Cugny e della composizione :

Nitroglicerina	25
Cotone solubile	5
Cellulosa	5
Perclorato di ammonio	15

quando fu incendiata con il mio detonatore a 60 % di fulminato e 40 % di perclorato, diede l'effetto risultante da cm^3 710.

Nell'istesso senso riuscirono pure a Cugny le prove al mortaio (angolo di tiro = 10°).

Misura della forza propulsiva.

GOMMA B. incendiata con capsule Gomant.	m	74
„ „ sostituito il perclorato al salnitro a equivalenti chimici come sopra, incendiata con cap. Gomant	„	69
„ „ sostituito il perclorato al salnitro a pesi uguali	„	69
„ „ al 20 % di perclorato ammonico incendiata con capsule Alvisi al 60 % fulminato e 40 % perclorato	„	79
„ „ sostituito il perclorato a equivalenti chimici c. s. — incendiata c. s.	„	81
„ „ sostituendo il perclorato a pesi uguali c. s. — incendiata c. a.	„	82
„ „ sostituito il perclorato a pesi uguali c. s. — incendiata con detonatori al 50 % di fulminato e al 50 % di perclorato.	„	82,50

Mi limito, come ho detto, per ora a questo esempio, trattando gli altri quando parlerò partitamente di altri esplosivi. Si consideri ora :

1° Che il perclorato ammonico costa oggi, come vedremo altrove, non più di lire 1,50 il Kg., almeno senza il diritto di brevetto di fabbricazione.

2° Che qualsiasi gomma gelatina costa di più.

3° Che il fulminato di mercurio costa almeno 18 lire al Kg.; e poi sarà facile constatare, dai dati che riferirò e da quelli rife-

riti (in cui per es. l'effetto maggiore con capsule a fulminato, ridotto al 50 %, mentre tutte attualmente ne contengono più dell' 80 %, e tale effetto supera quello de' prodotti in uso) il vantaggio nell'applicazione pratica di questi prodotti e di questo sistema di esplosione, ben definito nei rapporti tra detonatore e detonante.

Tratto ora brevemente della 2ª questione propostami. È noto che nelle capsule fulminanti non si adopera quasi mai il fulminato di mercurio da solo: vi si aggiungono o salnitro o clorato di potassio o materia inerte etc. ma in generale non mai più e preferibilmente meno del 20 % e talvolta come nel caso del salnitro etc. per aumentare la forza propulsiva. Da molteplici esperienze da me eseguite risulta che:

1° Mescolando il fulminato di mercurio con perclorato di ammonio in tutte le proporzioni, purchè il perclorato di ammonio non superi il 20 %, si ottiene un detonatore che è forse il più potente di quanti sono attualmente in uso e che racchiude in sè la duplice proprietà di una grande forza dirompente unita ad una grande forza propulsiva, assai maggiore di quella del solo fulminato, utilissima per la portata e la trasmissione dell'urto in grandi masse esplosive. Infatti, tali mescolanze adoperate per incendiare le dinamiti ordinarie ne trassero effetti anche maggiori di quelli che ne traggono il fulminato di mercurio da solo o gli ordinarî detonatori a fulminato. Infatti, anche nelle prove al mortaio eseguite a Cugny, oltre a quelle eseguite da me a Roma nei piombi, la Gomma B con l'innesco Gomant diede un effetto = 74; la stessa Gomma B con l'innesco al 20 % di perclorato = 80 e si noti che sempre il 1° tiro al mortaio (poichè si incominciò dalla 1ª di queste due esperienze) è più alto del vero e ciò è uoto ai tecnici. Il detonatore più potente assolutamente parlando, almeno per gli esplosivi in uso, è al 17 % di perclorato ammonio e 83 % di fulminato di mercurio.

2° L'innesco [1] o detonatore, al 30 % di perclorato ammonio e 70 % di fulminato di mercurio, apre ancora nei piombi una cavità doppia dell'innesco o detonatore al *solo fulminato* di mercurio, o dei detonatori più potenti in uso. Infatti ~~sempre~~ nelle stesse condizioni di peso " 1 gramma ".

[1] Per innesco realmente noi più precisamente intendiamo un detonatore, formato di dinamite o gomma gelatina più sensibile, interposto tra il detonatore a fulminato e la dinamite. Spesso nel linguaggio comune però i nomi di detonatore o di innesco si confondono

Prove eseguite a Roma-Capsula a solo fulminato di mercurio=cm^3 24
" " " " a fulminato 70 % e perclorato 30 %=cm^3 42
Prove eseguite a Cugny-Capsula Gomant . . . . . =cm^3 21
" " " " fulminato 70 e perclorato 30 % =cm^3 45

La miscela a 70 % solo di fulminato è più utile nel caso della necessità di propulsione: infatti al traforo delle lastre dà risultati inferiori a quelli ottenuti o dal solo fulminato o dai prodotti indicati nel N. 1.

3° Ecco poi le comparative esperienze eseguite a Roma su questi materiali, operando sempre con lo stesso fulminato di mercurio, che non era perfettamente puro:

50 fulminato e 50 perclorato. . . . . effetto cm^3 25
25 " e 75 " . . . . " cm^3 22
20 " e 80 " non s'incendia bene con la miccia ordinaria.

A tutti questi materiali suindicati si possono con vantaggio, secondo i diversi casi, come vedremo altrove, aggiungere o solfo o solfuro di antimonio per abbassarne il punto d'accensione (utile in ispecie talvolta nei casi contemplati al N. 3) o sali ossidanti p. es. perclorati [1] etc. per es. un miscuglio di:

Perclorato ammonico	10
Perclorato potassico	10
Fulminato di mercurio	80

dà eccellenti risultati; o sostanze inerti etc. etc.

I miscugli al 50 % di perclorato sono utili come abbiamo veduto per incendiare alcune gomme al perclorato.

Per le cremoniti (miscele di acido picrico o di picrati, o di trinitrocresol etc. con perclorato) in generale giova un detonatore che contenga contemporaneamente acido picrico o picrati, perclorato e fulminato. Di ciò si parlerà specificamente quando si tratterà delle cremoniti, materiali di grande potenza e specialmente utili per carica di torpedini.

[1] In questi non vanno compresi nè il salnitro nè il clorato potassico perchè possono reagire col perclorato ammonico.

Di una modificazione al picnometro di Sprengel;

nota del dott. A. MINOZZI.

Avendo lo scorso estate intrapreso lo studio sull' energia degli acidi in solventi diversi dall'acqua col metodo volumchimico o dovendo perciò eseguire molte determinazioni di densità di liquidi assai dilatabili; volatili ed igroscopici, mi trovai imbarazzato nella scelta di un picnometro che mi convenisse completamente.

Quello usato dall'Ostwald ([1]) e dal Ruppin ([2]) nei loro studî volumchimici presenta a differenza di quello originale di Sprengel ([3]), una facilità e rapidità di riempimento che lo fa preferire; ma se la temperatura a cui avviene la pesata è, anche di poco, superiore a quella del bagno, il liquido dilatandosi esce dal picnometro. Il Perkin ([4]) ha già proposto una sua modificazione per ovviare a questo inconveniente e per facilitare la messa al punto, ma il suo picnometro non presenta nel maneggio alcun vantaggio sull'originale di Sprengel. Inoltre, se si tratta di una soluzione con un solvente abbastanza volatile ed igroscopico, con tutti questi picnometri si può incorrere in cause di errori non trascurabili durante il riempimento.

Perciò pensai di apportare al picnometro usato dall'Ostwald, e che non è altro che una modificazione di quello di Sprengel, delle leggere aggiunte in modo che esso accoppiasse tutti i vantaggi e rispondesse alle condizioni delle mie esperienze.

La figura annessa rappresenta il mio picnometro circa a $^1/_2$ del vero.

Il suo contenuto è di circa 50 cm. dal segno *m*, inciso sul tratto di tubo capillare verticale, all' estremità della braca *b*. Il calibro dei tubi in questi due punti è un po' minore del resto, perciò l'errore dovuto al menisco è ridotto al minimo.

Il suo riempimento avviene facilmente mediante assorbimento con un mezzo qualunque, dopo aver adattati i pezzi accessori *f* e *d* alle sue estremità. La squadra *d* attraversa un tappo a due fori

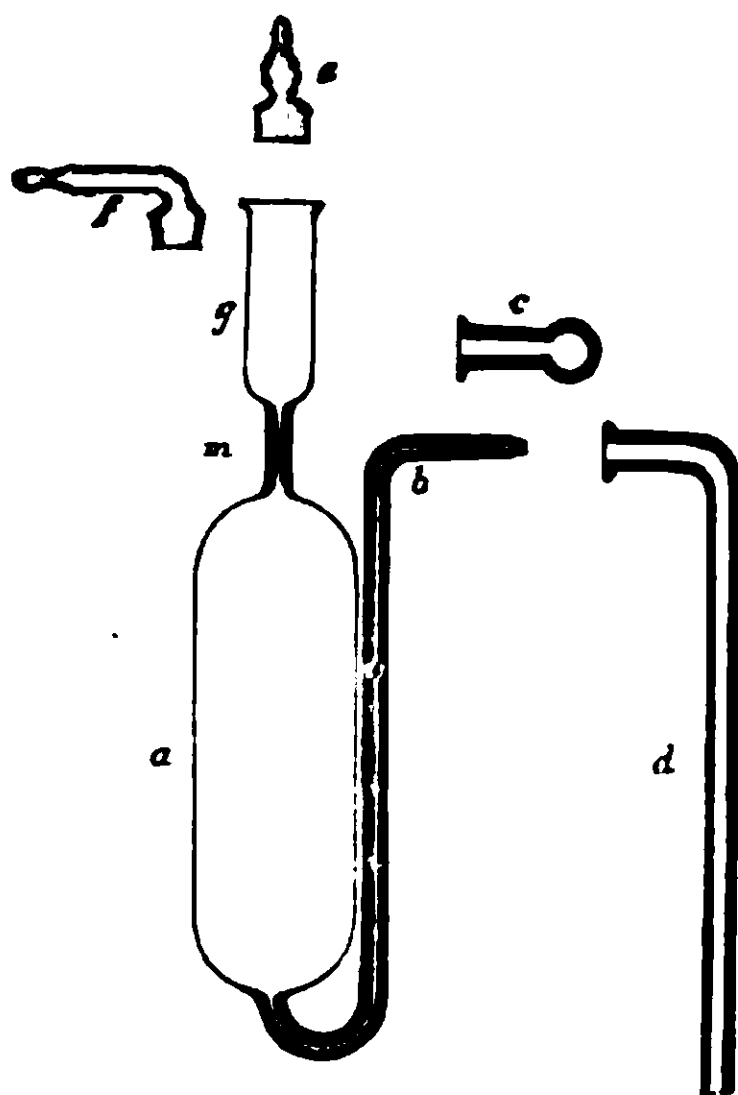
([1]) Journ. prak. Ch. 18, pag. 328.
([2]) Zeit. phys. Ch. 14, pag. 467.
([3]) pogg. Ann. 150, pag. 459.
([4]) Journ. prak. Ch. 31, pag. 486.

che chiude un matraccino contenente il liquido o la soluzione da esperimentare; l'altro foro del tappo porta un'altra piccola squadra a cui è unito un tubo disseccante. La squadra a tappo *f* è congiunta ad una pompa o meglio ad un apparecchio a bilico avente il mercurio come liquido.

Il riempimento può esser fatto benissimo mantenendo il matraccino ed il picnometro nel bagno, si avvantaggia così del tempo che si perderebbe in una seconda determinazione aspettando che il contenuto del picnometro raggiungesse la temperatura voluta.

Si mette poi il liquido al punto, assorbendo il liquido eccedente con una listarella di carta bibula appoggiata all' estremità della branca *b*, indi si adatta a questa estremità la capsulina a smeriglio *c* e si chiude l'altra col tappo *e*.

Se la temperatura ambiente è più alta della temperatura del bagno il liquido del picnometro dilatandosi non può uscire dalla branca *b*, ma s'innalzà nel prolungamento *g* dove trova spazio sufficiente.

Padova. Istituto di Cnimica generale della Università. Decembre 1898.

Studi intorno alla costituzione degli alcaloidi del melagrano [1];

Nota di A. PICCININI.

(Giunta il 12 maggio 1899).

Le ricerche più recenti sugli alcaloidi della tropina hanno condotto ad una modificazione delle idee che si avevano intorno alla costituzione di questa categoria di alcaloidi; R. Willstätter ha dimostrato alcuni mesi or sono [2] che il chetone derivante dalla tropina, il tropinone, contiene la catena:

$$-CH^2 - CO.CH^2 - ,$$

e che l'acido tropinico, principale prodotto di ossidazione della tropina, può dare per apertura semplice del nucleo con eliminazione dell'azoto, una catena normale di sette atomi di carbonio.

Questi fatti che non si possono in verun modo accordare colla vecchia formola del Merling, trovano invece una completa spiegazione, quando si ammetta che la molecola degli alcaloidi tropanici contenga un sistema risultante dalla combinazione di un nucleo pirrolidinico con uno piperidinico, coll'azoto e due atomi di carbonio in comune. Lo schema seguente, proposto dal Willstätter, rappresenta appunto un tale sistema e dimostra anche come la molecola delle basi tropaniche possa considerarsi come derivante

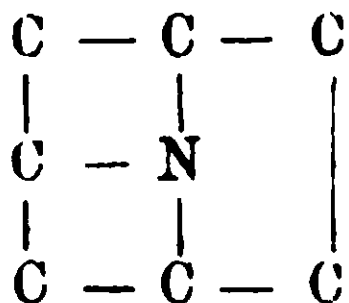
[1] Le ricerche descritte in questa nota sono state incominciate dal dott. Silber e da me e continuate poi dal dott. Piccinini, che si è pure assunto il compito di proseguire nello studio di questo argomento, in modo da esaurirlo.

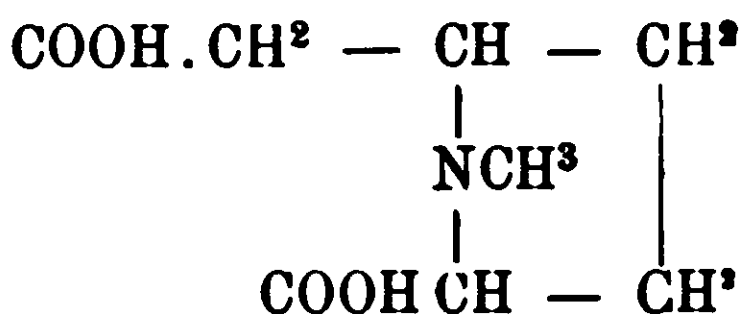
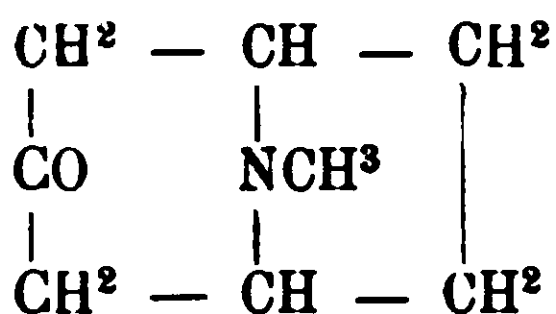
Colgo poi questa occasione per rendere noto un fatto che ha qualche interesse per la storia delle basi tropiniche, senza però volere fare in questo modo un reclamo di priorità. Riscaldando l'acido tropinico con acido jodidrico e fosforo, noi abbiamo ottenuto tempo fa, una base della composizione della piperidina. Questa base non è altro che la n-metilpirrolidina. Noi avevamo riconosciuta la natura di questo alcaloide ancor prima che si sapesse che le basi tropiniche contengono il nucleo pirrolidinico, ma diverse circostanze ci impedirono di pubblicare il risultato definitivo di queste ricerche. Lo facciamo ora anche perchè alla base in questione noi avevamo attribuito da principio una costituzione non bene definita, cioè solamente quella di un'ammina terziaria.

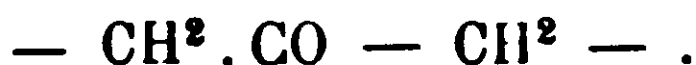
G. Ciamician.

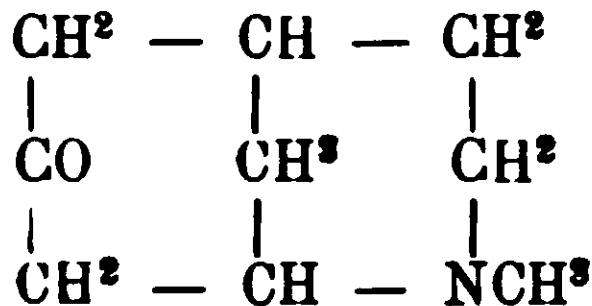
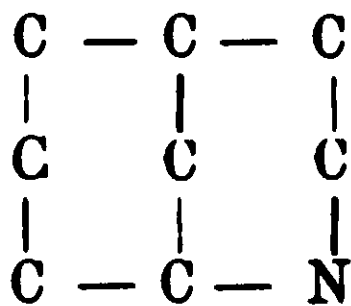
[2] Berl. Ber. **30**, 731, 2679; **31**, 1534, 2498.

da una catena cicloeptanica contenente un ponte costituito dall'azoto:

$$\begin{array}{ccccc} C & - & C & - & C \\ | & & | & & | \\ C & - & N & & | \\ | & & | & & | \\ C & - & C & - & C \end{array}$$

Al tropiuone e all'acido tropinico sopracitati spettano quindi le formolo seguenti:

$$\begin{array}{ccccc} CH^2 & - & CH & - & CH^2 \\ | & & | & & | \\ CO & & NCH^3 & & | \\ | & & | & & | \\ CH^2 & - & CH & - & CH^2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} COOH.CH^2 & - & CH & - & CH^2 \\ & & | & & | \\ & & NCH^3 & & | \\ & & | & & | \\ & & COOH\,CH & - & CH^2 \end{array}$$

È noto che la somiglianza di proprietà esistente tra gli alcaloidi del gruppo tropanico e granatanico è di tal natura da non poter esser spiegata che con formole di costituzione analoghe; queste analogie si sono ora accresciute ancor più pel fatto che in seguito ad esperienze che saranno descritte in questa nota, è ormai dimostrato che anche nella *metilgranatonina* esiste la catena caratteristica riscontrata nel tropinone

$$- CH^2.CO - CH^2 - .$$

Lo schema proposto da Ciamician e Silber per rappresentare la costituzione delle basi del melagrano e la formola stessa da loro attribuita alla metilgranatonina, sono sufficienti a spiegare la reazione ora citata, come risulta dai simboli seguenti (¹):

$$\begin{array}{ccccc} C & - & C & - & C \\ | & & | & & | \\ C & & C & & C \\ | & & | & & | \\ C & - & C & - & N \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} CH^2 & - & CH & - & CH^2 \\ | & & | & & | \\ CO & & CH^2 & & CH^2 \\ | & & | & & | \\ CH^2 & - & CH & - & NCH^3 \end{array}$$

schema delle basi del melagrano. *metilgranatonina.*

(¹) G. Ciamician e P. Silber. Gazz. Chim. 26, II, 157; Berl. Ber. 29, 481.

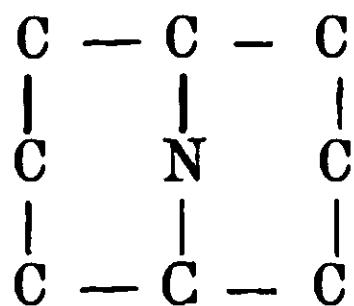
In seguito a questi fatti è divenuto però necessario il provare in modo diretto e semplice, che quella parte della molecola della metilgranatonina che resiste all'ossidazione e trovasi intatta a formare il nucleo azotato dell'acido *metilgranatico (omotropinico)*, è un nucleo piperidinico e non pirrolidinico.

A questo scopo, onde togliere di mezzo il metile unito all'azoto, che avrebbe posto un grave ostacolo alla trasformazione desiderata, si preparò l'acido *granatico*, ossidando la *granatolina* (1) con acido cromico. Avuto l'acido coll'immino libero, se ne operò la deidrogenazione riscaldandolo con acetato mercurico, secondo il metodo dato dal Tafel e si ebbe così un acido piridico che per semplice riscaldamento con barite o calce, diede la *α-metilpiridina* in quantità notevolissima.

Risultati assai diversi si ottennero invece eseguendo la stessa operazione sull'acido nortropinico, il quale è il perfetto analogo del granatico. Ossidando col metodo di Tafel, non si potè trarne alcuna traccia di basi piridiche e si ebbe soltanto una notevole quantità di prodotti resinosi di natura manifestamente pirrolica, perchè bolliti con acqua, comunicaronoa i vapori di questa la proprietà di arrossare il fuscello di abete intriso nell'acido cloridrico.

Resta quindi dimostrato che gli alcaloidi granatanici debbono considerarsi come derivati piperidinici puri.

Le proprietà così somiglianti delle due serie di basi potrebbero però trovare una rappresentazione schematica più fedele, quando si ammettesse che il nucleo degli alcaloidi del melagrano contenesse lo scheletro rappresentato dallo schema seguente:

```
C — C — C
|   |   |
C   N   C
|   |   |
C — C — C
```

Questa modificazione non è, per dir vero. richiesta dai fatti attualmente noti, i quali possono esser completamente spiegati anche con la formola finora in uso e citata più sopra, parlando della metilgranatonina; ma, se si tien conto delle analogie più

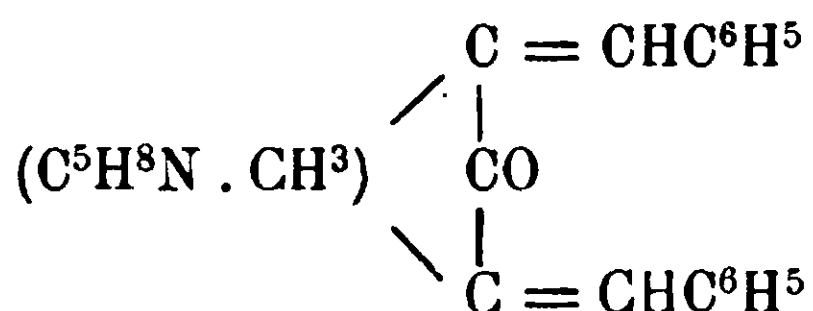
(1) G. Ciamician e P. Silber. Gazz. Chim. 24, I, 116.

volte citate, colle basi tropaniche, si vede che il cangiamento proposto deve corrispondere con grandissima probabilità al vero; perciò, allo scopo di decidere la questione, si sono già intraprese in questo Laboratorio le opportune ricerche. La nuova formola lascerebbe intravedere una quantità di conseguenze interessantissime, tra cui l'esistenza di un anello di 8 atomi di carbonio che farebbe riscontro a quello di 7 già trovato dal Willstätter nella tropina e nei suoi derivati. Essa naturalmente starebbe, al pari della antica formola, in perfetto accordo anche colle esperienze crioscopiche eseguite da F. Garelli [1], giacchè le sue relazioni colla naftalina non sono essenzialmente cangiate.

I.

Condensazione della benzaldeide colla metilgranatonina.

Dibenzildenmetilgranatonina.

$$
(C^5H^8N\,.\,CH^3)\begin{array}{l} \diagup\; C = CHC^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO \\ \quad\;\; | \\ \diagdown\; C = CHC^6H^5 \end{array}
$$

Si sciolgono gr. 3,5 di metilgranatonina in 15 cc. di acido acetico glaciale e si aggiungono alla soluzione gr. 4,5 di benzaldeide. La miscela si satura a freddo con acido cloridrico gassoso secco e si abbandona a sè per alcuni giorni. Dopo questo intervallo, il liquido, che era incoloro, va colorandosi in bruno e si rapprende finalmente in una massa gelatinosa che trasportata in una capsula si evapora a siccità a b. m. onde eliminare la benzaldeide eccedente e gli acidi cloridrico ed acetico. Dopo questa operazione rimane un residuo colorato in giallo chiaro che si sospende in alcool bollente e trattasi con liscivia di soda fino a reazione lievemente alcalina; si aggiunge quindi alcool fino a soluzione com-

(1) Berl. Ber. **29**, 2972; Gazz. Chim. **27**, 384.

pleta e si filtra. Per raffreddamento separasi una polvere cristallina di colore giallo chiaro, che purificata ancora una volta per cristallizzazione dall'alcool si presenta in forma di piccoli prismetti gialli fondenti a 200°.

Analisi:

I. Gr. 0,1401 di sostanza diedero gr. 0,4326 di CO^2 e gr. 0,0905 di H^2O.

II. Gr. 0,2028 di sostanza diedero gr. 0,6264 di CO^2 e gr. 0,1314 di H^2O.

III. Gr. 0,2104 di sostanza diedero cc. 7 di azoto a 13°,8 e 761^{mm} di pressione, pari a cc.   a 0° e 760^{mm}.

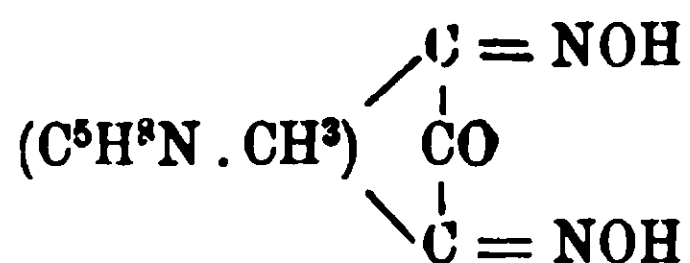
In cento parti:

	trovato			calcolato per $C^{23}H^{23}NO$
	I	II	III	
C	84,15	84,22	—	83,84
H	7,13	7,25	—	7,04
N	—	—	3,92	4,26

La dibenzalmetilgranatonina si scioglie nell'alcool bollente e così pure nell' alcool metilico a caldo. È solubile anche nel benzolo, specialmente a caldo. Con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso ranciato.

Azione del nitrito d'amile sulla metilgranatonina.

Diisonitrosometilgranatonina

$$(C^5H^8N.CH^3)\begin{cases} C = NOH \\ \;| \\ CO \\ \;| \\ C = NOH \end{cases}$$

Si sciolgono gr. 1,50 di metilgranatonina in 3 cc. di alcool assoluto, e si aggiungono cc. 3 di nitrito d'amile; dopo aver raffreddata la miscela vi si fanno cadere a goccio cc. 7 di alcool as-

soluto saturo di acido cloridrico. Per un istante si ha soluzione completa e limpida, con colorazione giallo bruno; ben tosto però la colorazione sparisce, mentre il liquido si intorbida per precipitazione di una polvere gialliccia, cristallina; si completa, dopo qualche tempo, la precipitazione, aggiungendo dell'etere anidro. Il prodotto si raccoglie su filtro e si lava con etere. Si ha per tal modo il cloridrato del prodotto diossimico in istato di sufficiente purezza per l'analisi e con un rendimento quasi quantitativo.

Analisi:

Gr. 0,2890 di sostanza diedero cc. 41,5 di azoto a 15° e mm. 751, pari a cc. 38,1 a 0° e mm. 760.

In cento parti:

	trovato	calcolato por $C^9H^{14}O^3N^3Cl$
N	16,5	17,00

La condensazione avviene egualmente bene impiegando invece dell'alcool, l'acido acètico glaciale saturo di acido cloridrico.

Il cloridrato del prodotto diossimico si scioglie notevolmente nell'acqua bollente, ed alquanto meno a freddo; si ha puro per cristallizzazione dall'alcool bollente diluito, da cui depositasi in prismetti giallicci che si scompongono tra 240-250° con svolgimento di gas.

La *diisonitrosometilgranatonina* ottiensi dal cloridrato precedente trattandone la soluzione acquosa leggermente riscaldata, con uno sciolto pure acquoso di acetato sodico, in quantità equimolecolare; il liquido si fa bruno e dopo qualche tempo deposita quantitativamente la base cristallizzata in aghetti gialli microscopici; essa è poco solubile in acqua fredda, alquanto più nella bollente; da quest'ultima si può cristallizzare per purificarla e si ha allora in prismetti aghiformi di colore giallo solfo, che riscaldati lievemente su lamina di platino, deflagrano vivamente.

Analisi:

Gr. 0,2020 di sostanza diedero cc. 33,0 di azoto misurati a 12°,8 e mm. 762. pari a cc. 31,08 a 0° e mm. 760.

In cento parti:

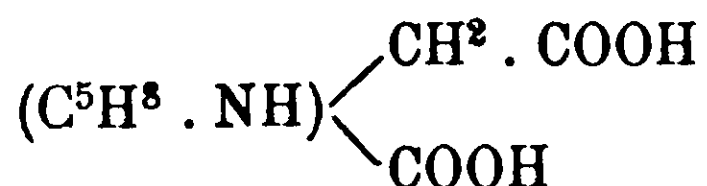
	trovato	calcolato per $C^9H^{13}N^3O^3$
N	19,4	19,9

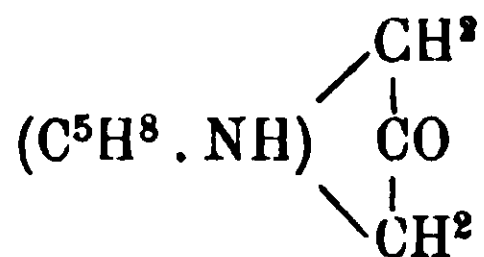
Analogamente al derivato diossimico ottenuto dal tropinone anche il presente dà con una traccia di solfato ferroso in soluzione acquosa, una intensa colorazione verde. Con cloruro ferrico a freddo non dà alcuna reazione.

II.

Ossidazione della granatolina con acido cromico.

L'ossidazione della *granatolina* con acido cromico si svolge più o meno completamente a seconda delle condizioni in cui la rea zione si verifica. Il massimo effetto si riscontra impiegando un forte eccesso di ossidante e riscaldando energicamente; per tal modo il prodotto principale è costituito dall'acido *granatico*:

$$(C^5H^8 . NH)\begin{cases} CH^2 . COOH \\ COOH \end{cases}$$

Se invece l'operazione si effettua con poco ossidante e lieve riscaldamento, si ottiene di preferenza il termine intermedio tra l'alcool e l'acido, cioè il chetone corrispondente alla *metilgranatonina*, la *granatonina*:

$$(C^5H^8 . NH)\begin{cases} CH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \end{cases}$$

Acido granatico.

Gr. 16 di *granatolina* si sciolgono in 120 cc. di acqua acidulata con acido solforico e si versano in una miscela di 64 gr. di acido cromico, 88 gr. di acido solforico concentrato e 1200 cc. di acqua; si porta il tutto all'ebollizione, rapidamente, in apparecchio a ricadere, e si prolunga il riscaldamento per due ore. Il liquido verde ottenuto si diluisce con acqua bollente e si tratta con un eccesso di anidride solforosa per distruggere l'acido cromico eccedente; si precipita infine con ammoniaca, mantenendo sempre la massa in viva ebollizione. L'idrato cromico separasi per filtrazione e lavasi fino ad esaurimento.

I filtrati, per lo più leggermente colorati in giallo si concentrano nel vuoto fino a siccità; il residuo si riprende con alcool assoluto ammoniacale, per più volte onde estrarne completamente la parte salina organica. Distillando le soluzioni alcooliche, si ottiene un residuo sciropposo, per lo più colorato in bruno, contenente il sale ammoniacale dell'acido granatico. Per avere l'acido, si trasforma prima di tutto questo sale nel sale baritico, facendo bollire lungamente il residuo sopradescritto con un eccesso di acqua di barite, fino ad eliminazione completa dell'ammoniaca; si precipita quindi l'idrato di bario eccedente con anidride carbonica a caldo, e si filtra. Questo filtrato si riscalda lievemente e si tratta colla quantità di acido solforico esattamente necessaria per precipitare il bario che contiene; si filtra nuovamente il liquido ottenuto, che è fortemente acido, e si concentra fino a piccolo volume. Per raffreddamento si deposita d'ordinario in breve tempo, una massa cristallina costituita dall'acido *granatico*, che si raccoglie e si lava con alcool. Si hanno così dei cristallini incolori prismatici, fondenti a 270° con rammollimento verso 265°.

In alcune preparazioni accade che i sali di bario sono fortemente colorati. Si concentra allora la soluzione fino a siccità a b. m. e si bagna con poco alcool assoluto, la massa; filtrando la miscela pastosa così ottenuta, alla pompa, rimane sul filtro il sale di bario quasi puro, mentre le sostanze coloranti passano coll'alcool; il sale baritico così ottenuto, può senz'altro esser impiegato per la preparazione dell'acido.

Analisi:

Gr. 0,1918 di sostanza diedero gr. 0,3594 di CO^2 e gr. 0,1278 di H^2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{13}NO^4$
C	51,11	51,34
H	7,40	6,95

Granatonina.

Gr. 3 di *granatolina* si ossidano in soluzione solforica con 30 cc. di miscela Beckmann, riscaldando per circa 7 ore a b. m. ad una temperatura compresa tra 50-70°. La soluzione colorata in verde scuro, si addiziona di soda caustica in eccesso e si sottopone a ripetute estrazioni con etere, senza eliminare il precipitato. L'estratto etereo abbandona per distillazione del solvente una massa composta di cristallini incolori, imbevuta di un olio denso. Per avere la base pura conviene sopratutto trasformarla nel carbamato; ciò si ottiene sciogliendo la massa cristallina in etere anidro e facendo gorgogliare nel liquido una corrente di anidride carbonica ben secca; in breve comincia a depositarsi un precipitato composto di piccolissimi cristallini incolori, fondenti a 128° circa, che separansi per filtrazione. Da questo composto che è già in istato di grande purezza, si possono ottenere tutti gli altri sali della nuova base, con grande facilità.

Cloridrato. Ottiensi sciogliendo il carbamato in acido cloridrico diluito ed evaporando la soluzione a b. m. Massa cristallino incolora.

Cloroaurato. La soluzione acquosa del cloridrato precedente, dà con cloruro d'oro un precipitato abbondante di colore giallo chiaro. Questo sale non è molto stabile; si scioglie nell'acqua bollente, ma nello stesso tempo subisce una parziale riduzione.

Cloroplatinato. Trattando la soluzione acquosa del cloridrato con cloruro platinico, si ha un precipitato giallo di grosse foglietto cri–

stalline, che si possono purificare dall' acqua. Dopo due cristallizzazioni il sale fonde intorno a 230°, con rammollimento preventivo. Contiene 2 molecole di acqua di cristallizzazione, che perde cangiando visibilmente d' aspetto, stando in essiccatore ad acido solforico.

Analisi:

Gr. 0,3648 di sostanza essiccata su cloruro di calcio, perdettero su acido solforico, gr. 0,0160 di H^2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $(C^8H^{15}NO)^2H^2PtCl^6.2H^2O$
H^2O	4,38	4,97

Gr. 0,3044 di sostanza essiccata su H^2SO^4, diedero gr. 0,3126 di CO^2 e gr. 0,1176 di H^2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato por $(C^8H^{15}NO)^2H^2PtCl^6$
C	28,02	27,87
H	4,32	4,07

Questo sale è poco solubile nell'acqua a freddo.

Nitrosogranatonina.

Per avere questo derivato si tratta con precauzione una soluzione fortemente concentrata del cloridrato di granatonina con uno sciolto, pure concentrato, di nitrito potassico. Si forma un intorbidamento, che si cangia a poco a poco in precipitato abbondante e cristallino, scaldando lievemente. Il nuovo prodotto si estrae con etere, in cui è molto solubile; il residuo della soluzione eterea così ottenuta è però sempre colorato in giallo. Il più rapido mezzo di purificazione consiste nella ebollizione della soluzione acquosa del composto, con poco carbone animale. Il derivato puro cristallizza

in fogliettо incolore, molto solubili in acqua bollente e fondenti a 199°.

Analisi:

Gr. 0,1678 di sostanza diedero cc. 23,8 di azoto a 12°,9 e mm. 757 pari a cc. 22,8 a 0° e mm. 760.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{12}NO.NO$
N	16,7	16,7

Dibenzilidengranatonina.

La granatonina ottenuta da 1 gr. di granatolina, per ossidazione con 10 cc. di miscela di Beckmann, si sciolse in una miscela di gr. 1,5 di benzaldeide e cc. 6 di acido acetico glaciale; si saturò la soluzione con acido cloridrico gassoso e secco. La soluzione, dapprincipio debolmente gialla, si colora stando a sè, sempre più, e dopo 12 ore circa, si rapprende in una massa cristallina gialla; si riscalda allora a b. m. in una capsula per eliminare l'acido acetico, la benzaldeide eccedente e l'acido cloridrico; si riprende il residuo colla quantità necessaria di alcool bollente; si tratta la soluzione alcoolica con soda caustica sciolta in acqua fino a che si ba reazione alcalina. Per raffreddamento si forma un precipitato che si separa per filtrazione e si ricristallizza dall'alcool. Si hanno così dei piccoli cristalli gialli, molto splendenti, fondenti a 182-183°.

Analisi:

Gr. 0,1922 di sostanza diedero gr. 0,5910 di CO^2 e gr. 0,01180 di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{22}H^{21}ON$
C	83,88	83,81
H	6,87	6,67

Questo corpo è facilmente solubile in alcool bollente e benzolo·

insolubile in acqua e poco solubile in etere. Con acido solforico concentrato dà una soluzione rosso ranciato.

Granatonina dalle acque madri dell'acido granatico.

Le acque madri dell'acido granatico contengono sempre una notevole quantità di granatonina; per estrarla, si trattano i liquidi con acqua di barite, onde saturare la parte acida delle sostanze che contengono, si elimina l'eccesso di barite con una corrente di acido carbonico, e si concentrano fortemente i filtrati. Per raffreddamento si depositano così dei cristalli di sale baritico dell'acido granatico, che si separano trattandoli con poco alcool e filtrando alla pompa.

Si elimina quindi l'alcool dal filtrato, si salifica con acido cloridrico il residuo, scolorandone la soluzione con carbone animale e si precipita finalmente con cloruro di platino. Il cloroplatinato che si ottiene è identico a quello della granatonina preparata col metodo sopradescritto.

III.

Deidrogenazione dell'acido granatico con acetato mercurico.

Si fa una miscela di 1 gr. di acido granatico con 20 gr. di acetato mercurico e si introduce in un tubo resistente con 10 cc. di acido acetico al 40 per cento. Si chiude il tubo e si riscalda a 150-160^0 per 6 ore. Dopo completo raffreddamento, aprendo il tubo si riscontra una lieve pressione e si trova nel liquido un notevole deposito di mercurio. Riprendendo con acqua la massa, trattando la soluzione con idrogeno solforato e filtrando, si elimina tutto il sale minerale; evaporando a b. m. fino a siccità, il filtrato, si elimina l'acido acetico; così operando si ottiene finalmente un residuo cristallino deliquescente, che non fonde neppure a 250^0 e che deve esser costituito in massima parte da un acido piridico e in

parte da acido granatico inalterato, perchè dà all'analisi dei numeri che si avvicinano soltanto approssimativamente a quelli richiesti dalla teoria per un acido piridin-carbon-acetico. Che questo acido sia realmente contenuto nel prodotto cristallino sopra menzionato, non è da porsi menomamente in dubbio, giacchè mescolando tutta la massa con un eccesso di barite caustica e distillando con precauzione in stortina di vetro, si ottiene un olio basico che ha tutte le proprietà dell'*α-metilpiridina.* Esso si scioglie interamente nell'acido cloridrico diluito e dà con cloruro d'oro un cloroaurato in aghetti giallo ranciati che si purificano con una cristallizzazione dall'acqua; fondono a 186-188°.

Analisi:

Gr. 0,3162 di sostanza, diedero gr. 0,1908 di CO^2 e gr. 0,0648 di H^2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^8N.AuCl^4$
C	16,46	16,86
H	2,28	1,85

Una parte del cloroaurato di picolina ottenuto nel modo sopradescritto si scompose con idrogeno solforato e il filtrato venne evaporato a siccità. Il cloridrato secco fu sciolto in acqua e trattato con una soluzione di acido picrico. Si ebbe un precipitato cristallino giallo che si purificò dall'acqua, da cui separossi in aghetti gialli fondenti a 165-166°.

Il cloroaurato di α-metilpiridina fonde, secondo Collie e Myers a 183-184° (Iourn. of the Chem. Soc. 61, 727); il picrato a 169-171°, secondo gli stessi autori; Ladenburg e Lange trovarono per questo picrato il punto di fusione 165° (1).

Bologna, Istituto di Chimica Generale. Aprile 1899.

---

(1) Lieb. Ann. d. Chem. 247, 7.

Sopra l'affinità fra alcuni acidi ed alcune basi in alcool metilico.

Esperienze volumetriche;

nota di A. MINOZZI.

(Estratto dalla tesi di Laurea in Chimica generale).

(Giunta l'11 maggio 1899).

Il Carrara nel suo lavoro sulla dissociazione elettrolitica in alcool metilico ([1]) fa notare che dalla misurazione della conducibilità elettrica delle soluzioni di acido tricloroacetico ed acetico appare evidente la grande differenza di comportamento tra le soluzioni acquose e le soluzioni metiliche per il primo e tra i due acidi nello stesso solvente.

Infatti mentre l'acido tricloroacetico è quasi completamente dissociato in soluzione acquosa, anche non molto diluita, come l'acido cloridrico e tutti gli acidi minerali energici, in soluzione metilica è pochissimo dissociato, comportandosi in questa come l'acido acetico, il quale tanto in soluzione metilica che in soluzione acquosa è pure pochissimo dissociato. Questo fatto importante dimostra ad evidenza la grande influenza del solvente nella ionizzazione, influenza che non sembra possa prevedersi solo dalle costanti fisiche del solvente, ma che invece è da attribuirei ad una relazione tra la costituzione chimica del solvente e quella della sostanza disciolta.

Però non si può escludere che la determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni non dia l'esatta misura del grado di dissociazione dell'elettrolito soluto. E ciò molto più nel caso in cui si adoperano solventi diversi dall'acqua per i quali abbiamo qualche incertezza nei valori limiti e poca conoscenza dei rapporti esistenti tra le molecole non dissociate ed i loro prodotti di dissociazione.

L'idea esposta già dal Wilderman ([2]) e dal Carrara ([3]), che in

([1]) Gazzetta Chim. Ital. XXVI, parte I, 1896.
([2]) Berlin. Ber. XX, 1778 e 2881.
([3]) Gazzetta Chim. Ital. XXIV, parte II.

alcuni casi il valore di μ_∞ non corrisponda che all'equilibrio fra ioni, molecole non dissociate e forse anche molecole complesse, applicata al caso dell'acido tricloroacetico in soluzione metilica, tenderebbe a spiegare l'anomalia osservata, e per decidere su questa e simili questioni può riuscire di notevole interesse ogni ricerca che, indipendentemente dal metodo della conducibilità elettrica, ci permetta la conoscenza dell'energia di quell'acido in soluzione metilica onde paragonarla a quella corrispondente alla dissociazione trovata.

A tale scopo intrapresi con soluzioni in alcool metilico delle esperienze preliminari con il metodo volumchimico, che in soluzione acquosa diede all Ostwald (¹) ed al Ruppin (²) splendidi risultati.

È noto che se si mescolano assieme due soluzioni equivalenti di un acido e di una base, astrazione fatta dall'influenza della variazione di temperatura che si genera dalla reazione, il volume della soluzione risultante è differente dalla somma dei volumi delle soluzioni componenti. Questa variaziono di volume muta naturalmente colla qualità dell'acido e della base e colla temperatura e concentrazione. Mantenendo costanti questi ultimi due fattori, si ha per ogni combinazione di acido e base un valore determinato e caratteristico. Sia, per esempio, mantenuta fissa la temperatura di 25° e la concentrazione normale delle soluzioni sia un equivalente di acido o base in un kilogramma di soluzione. Sieno v e v^1 le variazioni di volume che si producono nella neutralizzazione degli acidi A e A_1 colla base C per formare i sali AC e A_1C.

Se si lasciano ora agire contemporaneamente un equivalente di ambi gli acidi sopra un equivalente della base, allora questa generalmente si spartirà fra l'acido A e l'acido A_1 e la variazione di volume v^0 risultante dall'unione delle tre soluzioni sarà dovuto alla formazione di χ parti del sale AC e di $1 - \chi$ parti del sale A_1C, ammettendo però non vi sieno azioni laterali dovute alle parti di acidi non combinati sui sali formati. Cioè si ha

$$v^0 = \chi v + (1 - \chi) v^1$$

(¹) Journ. prakt. Ch. [2] 16, pag. 385, anno 1877.

(²) Zeit. phys. Ch. 14. pag. 467.

da cui si ricava

$$\chi = \frac{v^0 - v^1}{v - v^1}$$

La determinazione perciò della ripartizione di base fra due acidi è possibile soltanto quando la differenza $v - v^1$ ha un valore, e sarà tanto più esatta quanto più grande sarà questo valore.

È ovvio il dire che le determinazioni delle variazioni di volume delle soluzioni si possono avere indirettamente dalla conoscenza del loro peso specifico.

Assicuratomi che la differenza fra le variazioni di volume nella neutralizzazione dell'idrato sodico cogli acidi cloridrico e tricloroacetico, in soluzione metilica, aveva un valore non trascurabile, sebbene conseguita con soluzioni decinormali, pensai di estendere le mie esperienze volumetriche in modo sistematico anche all'acido acetico ed agli altri due suoi derivati clorurati, adoperando oltre che l'idrato sodico anche l'idrato potassico ed i rispettivi metilati.

L'alcool metilico, da me adoperato, bolliva fra 64°,5 e 65° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 760; era puro: il metodo di Krämer mi convinse che l'acetone esisteva soltanto in piccolissime traccie, ciò che per le mie esperienze non poteva nuocere sensibilmente.

La sua densità era

$$d_4^{25} = 0,78848 .$$

Esse venne raccolto in una bottiglia a tappo smerigliato da cui io lo prelevavo a seconda del bisogno.

Le basi e gli acidi adoperati vennero in parte da me preparati; di quasi tutti mi assicurai della loro purezza coll'analisi, ed in modo speciale curai la loro deacquificazione.

L'acido cloridrico prima di sciogliersi nell'alcool metilico contenuto in un matraccio chiuso da tubi disseccanti, dopo essersi lavato in una bottiglia di Woulff ad acido solforico concentrato, doveva saturare una certa quantità dello stesso alcool tenuto raffreddato, dove si liberava completamente dalle ultime traccie di umidità.

Gli acidi tricloroacetico, dicloroacetico e monocloroacetico, dopo essermi assicurato che contenevano il percentuale di cloro richiesto dalla formula e del loro punto di fusione, furono essiccati nel vuoto su calce, fino a costanza di peso.

Ecco i risultati ottenuti :

	Punto di fusione	Percentuale di Cl calcolato	trovato
Acido tricloroacetico	55°,	65,15	64,8
Acido decloroacetico	3, 5	55,04	54,6
Acido monocloroacetico	62,	37,55	37,1

L'acido acetico fondeva a + 16° e bolliva a 117-118°,

I metilati di sodio e potassio li ottenni sciogliendo direttamente i metalli nell'alcool metilico tenuto raffreddato a 0°. Vennero decantate le soluzioni dopo parecchi giorni di riposo per separare le impurezze che i metalli, specialmente il potassio, contengono sempre.

Per deacquificare gli idrati di sodio e potassio dovetti prima fonderli in capsula di argento, indi li sciolsi nell'alcool metilico; ebbi le soluzioni limpide e scevre di traccie di argento, mediante decantazione.

Con questo materiale preparai per mezzo di soluzioni decinormali esattamente corrispondenti di idrato sodico ed acido cloridrico, delle soluzioni quintonormali in alcool metilico alla temperatura di 25° degli acidi e delle basi, servendomi come indicatore il tornasole. Con una pipetta Baudin a lavaggio, dalla soluzione concentrata di acido e base in alcool metilico tenuta in un termostato a 25°, prelevavo 5 cmc. di liquido che gettavo in una relativamente grande quantità di acqua distillata (circa 150 cmc.) previamente bollita. Addizionavo l'indicatore e titolavo colle soluzioni $\frac{N}{10}$ di idrato sodico o acido cloridico contenute in burette di Geissler le quali mi permettevano la lettura del $^1/_{20}$ di cmc. Diluivo la soluzione concentrata con alcool finchè il prelevamento di 10 cmc. mi corrispondeva esattamente a 20 cmc. delle soluzioni campioni

Le soluzioni delle basi si conservano si può dire indefinitamente,

ma per quelle degli acidi non potrebbesi escludere la possibilità della eterificazione, che m'avrebbe potuto alterare assai il peso specifico delle soluzioni. Per l'acido cloridrico dalle esperienze del Carrara in proposito, potevo esser sicuro che ciò non avveniva in un limite di tempo abbastanza ristretto, trattandosi anche di soluzioni alquanto diluite; pure mi assicurai ogni tanto del titolo delle soluzioni di tutti gli acidi, e lo trovai sensibilmente costante per la durata di circa 10 giorni, tempo massimo che impiegavo per esperimentare con un solo acido tutta la serie delle basi.

Il metodo di ricerca esperimentale seguito fu quello indicato dall'Ostwald (1) e dal Ruppin (2).

Però dovendo lavorare con un solvente assai più dilatabile, molto più volatile e di peso specifico minore che l'acqua, dovetti modificare un poco i mezzi necessari alle mie esperienze volumchimiche, ed adoperai, invece di quello di Sprenngel, il picnometro descritto in una mia precedente nota (3).

L'alcool metilico, come lo dimostrò il Lobry de Bruyn (4) è assai igroscopico, perciò dovetti eseguire il riempimento del picnometro mediante un apparecchio a bilico costituito da due bottiglie di Mariotte servendomi del mercurio come liquido.

Per portare il contenuto del picnometro alla temperatura costante di 25°, mi servii di una vasca di vetro della capacità di 15 litri ripiena di acqua, dove lo lasciavo per più di mezz'ora.

Un serpentino di vetro immerso nell'acqua e congiunto ad un generatore di vapore, oppure un altro serpentino congiunto ad un robinetto d'acqua fredda, a seconda dei casi, mi portava la temperatura del bagno da quella dell'ambiente a quella voluta. Un agitatore a palette mosso da un motorino ad acqua la rendeva uniforme in tutta la massa col suo continuo movimento. La determinazione di temperatura veniva fatta mediante un termometro diviso in decimi di grado, ma sebbene per mezzo di una lente io potevo benissimo determinarne il ventesimo, l'errore ch'io potevo

(1) Journ. prakt. Ch. 16, pag. 185 e 18, pag. 328.
(2) Zeits. phys. Ch. 14, pag. 467.
(3) Gazzetta Chim. Ital.
(4) Rec. trav. Chin. Pays Pas. XI [2] pag. 112.

commettere nel volume specifico era di cmc. 0,07; perciò feci tutte le determinazioni in duplo.

Le pesate vennero tutte ridotte al vuoto.

Il picnometro dopo esser stato lavato e risciacquato con alcool comune e riscaldato a 100° in una stufa ad acqua, venne asciugato internamente con una corrente di aria secca. Per ottenere che la sua superficie esterna fosse sempre possibilmente in identica condizione, lo immersi avanti la sua pesata in acqua e lo asciugai in seguito con carta bibula ed un fazzoletto di battista: seguii tale procedimento per ogni determinazione.

Per la ricerca del volume specifico dovendo io aggiungere fra loro pesi eguali di soluzioni di acidi e basi, dovetti calcolare, conoscendone la densità, quanto alcool metilico era da aggiungersi ad un dato volume di soluzione primitiva $\frac{N}{5}$ per avere soluzioni tali che in un kilog. fosse contenuto $^1/_5$ del peso molecolare di acido o base.

A 40 cmc. delle mie soluzioni $\frac{N}{5}$ dovetti quindi aggiungere, ogni qual volta le mettevo a reagire fra loro, i seguenti volumi di alcool metilico a 25°:

per la soluzione di $NaOH$	cmc.	10,12
" " " " $NaOCH_3$	"	10,20
" " " " KOH	"	10,00
" " " " $KOCH_3$	"	10,08
" " " " HCl	"	10,40
" " " " HCO_2CH_3	"	9,84
" " " " HCO_2CH_2Cl	"	10,04
" " " " HCO_2CHCl_2	"	10,20
" " " " HCO_2CCl_3	"	10,56

La determinazione dei pesi specifici, trattandosi di soluziooi in alcool metilico, non può dare quella esattezza che è permesso di raggiungere colle soluzioni in acqua: nondimeno credo che i miei dati

sieno sufficientemente esatti per risolvere le questioni che mi sono proposto.

Nella seguente tabella sono riferiti tutti i risultati delle mie esperienze e dei miei calcoli.

SOLUZIONI	Peso della soluzione a 25°, ridotto al vuoto	Peso specifico d_4^{25}	Volume specifico $= \frac{1}{\text{Peso specif.}}$	Volume molecolare trovato	Volume molecolare calcolato	v	v^1	v^0
Capacità del picnometro cmc. 47,7475								
Acqua	47,6100	0,99712	1002,888					
Alcool metilico	37,6484	0,78848	1268,24					
HCl	37,8752	0,79323	1260,65	1260,66				
	37,8743	0,79322	1260,68					
HBr	37,9372	0,79451	1258,58	1258,58				
CCl_3COOH	38,3138	0,80242	1246,22	1246,24				
	38,3123	0,80239	1246,27					
CCl_2HCOOH.	38,1568	0,79913	1251,34	1251,36				
	38,1556	0,79911	1251,38					
$CClH_2COOH$	38,0406	0,79673	1255,16	1255,16				
	38,0403	0,79669	1255,17					
CH_3COOH	37,7496	0,79060	1264,84					

	38,1709	0,79943	1250,88	1250,82			
NaOH	38,0922	0,79778	1253,47	1253,48			
	38,0908	0,79775	1253,49				
CH_3OK	38,1139	0,79825	1252,76	1252,80			
	38,1119	0,79818	1252,84				
CH_3ONa	38,0398	0,79668	1255,19	1255,24			
	38,0364	0,79661	1255,30				
HCl + KOH	37,9206	9,79476	1259,14	2518,20	2511,48	6,72	
	37,9233	0,79422	1259,06				
HCl + NaOH	37,8863	0,79346	1260,28	2520,61	2514,14	6,47	
	37,8842	0,79342	1260,33				
HCl + CH_3OK.	precipitazione	—	—				
HCl + CH_3ONa	37,8572	0,79286	1261,25	2522,47	2515,90	6,57	
	37,8582	0,79288	1261,22				
HBr + KOH	37.9568	0,79492	1257,94	2515,88	2509,40	6,48	
HBr + NaOH.	37,9178	0,79411	1259,24	2518,48	2512,06	6,42	

SOLUZIONI	Peso della soluzione a 25°, ridotto al vuoto	Peso specifico d_4^{25}	Volume specifico $=\frac{1}{\text{Peso specif.}}$	Volume molecolare trovato	Volume molecolare calcolato	v	v'	v^0
HBr + CH_3OK	37,9271	0,79430	1258,93	2517,86	2511,38	6,48		
HBr + CH_3ONa	37,8894	0,79353	1260,18	2520,35	2513,82	6,54		
CH_3COOH + KOH. . . .	38,2090	0,80023	1249,64	2499,38	2497,06		2,32	
	38,2068	0,80016	1249,74					
CCl_3COOH + NaOH . . .	38,1684	0,79938	1250,96	2501,85	2499,72		2,13	
	38,1704	0,79942	1250,89					
CCl_3COOH + CH_3OK . .	38,1798	0,79961	1250,59	2501,26	2499,04		2,22	
	38,1774	0,79957	1250,67					
CCl_3COOO + CH_3ONa . .	38,1424	0,79883	1251,81	2503,55	2501,48		2,07	
	38,1448	0,79888	1251,74					
CCl_2HCOOH + KOH . .	38,1280	0,79853	1252,30	2504,65	2502,18		2,47	
	38,1262	0,79849	1252,35					
CCl_2HCOOH + NaOH . .	38,0891	0,79781	1253,60	25[illegible]7,15	2504,[illegible]4		2,81	

$CCl_2HCOOH + CH_3OK$ . .	38,0995	0,79793	1253,23	2506,50	2504,16		2,34
	38,0983	0,79791	1253,27				
$CCl_2HCOOH + CH_3ONa$.	38,0595	0,79709	1254,54	2509,09	2506,60		2,49
	38,0593	0,79709	1254,55				
$CClH_2COOH + KOH$ . . .	38,0828	0,79758	1253,78	2507,64	2505,98		1,66
	38,0806	0,79754	1253,86				
$CClH_2COOH + NaOH$ . .	38,0452	0,79679	1255,01	2510,20	2508,64		1,56
	38,0397	0,79668	1255,19				
$CClH_2COOH + CH_3OK$ . .	38,0514	0,79694	1254,79	2509,60	2507,96		1,64
	38,0520	0,79692	1254,81				
$CClH_2COOH + CH_2ONa$.	38,0131	0,79612	1256,08	2512,08	2510,40		1,68
	38,0154	0,79619	1256,00				
$CH_3COOH + KOH$ . . .	37,9372	0,79451	1258,58	2517,13	2515,69		1,44
	37,9384	0,79454	1258,55				
$CH_3COOH + NaOH$ . . .	37,9872	0,79370	1259,92	2519,75	2518,35		1,40
	37,9000	0,79375	1259,83				

SOLUZIONI	Peso della soluzione a 25°, ridotto al vuoto	Peso specifico d_4^{25}	Volume specifico $= \frac{1}{\text{Peso specif.}}$	Volume molecolare trovato	Volume molecolare calcolato	v	v^1	v^0
$CH_3COOH + CH_3OK$. . .	37,9078	0,79392	1259,57	2519,09	2517,67		1,42	
	37,9093	0,79395	1259,52					
$CH_3COOH + CH_3ONa$ . .	37,8694	0,79311	1266,84	2521,54	2520,11		1,48	
	37,8724	0,79318	1260,75					
$KOH + HCl + CCl_3COOH$	38,0546	0,70699	1254,70	3763,99	3757,72			6,27
	38,0570	0,79704	1254,63					
$NaOH + HCl + CCl_3COOH$	38,0323	0,79652	1255,44	3766,44	3760,38			6,06
	38,0299	0,79647	1255,52					
$CH_3ONa+HCl+CCl_3COOH$	38,0134	0,79613	1256,07	3768,13	3762,14			5,99
	38,0150	0,79616	1256,02					
$KOH + HCl + CCl_2HCOOH$	38,0047	0,79595	1256,36	3769,17	3762,84			6,33
	38,0028	0,79590	1256,42					
$NaOH+HCl+CCl_2HCOOH$	37,9810	0,79545	1257,14	3771,51	3765,50			6,01
	37,[illegible]7	[illegible]7541	1257,2[illegible]					

$CH_3ONa+HCl+CCl_2HCOOH$	37,9589	0,794[illegible]7	1257,87	3773,50	3767,26			6,24
	37,9610	0,79508	1257,80					
$KOH + HCl + CClH_2COOH$	37,9639	0,79509	1257,70	3772,99	3766,64			6,35
	37,9660	0,79514	1257,63					
$NaOH+HCl + CClH_2COOH$	37,9397	0,79455	1258,50	3775,48	3769,30			6,18
	37,9400	0,79457	1258,49					
$CH_3ONa+HCl+CClH_2COOH$	37,9227	0,79421	1259,07	3777,24	3771,06			6,18
	37,9221	0,79420	1259,09					
$KOH + HCl + CH_3COOH$.	37,8686	0,79310	1260,87	3782,68	3776,35			6,33
	37,8671	0,79306	1260,92					
$NaOH + HCl + CH_3COOH$.	37,8424	0,79255	1261,74	3785,26	3779,01			6,25
	37,8416	0,79253	1261,77					
$CH_3ONa+ HCl + CH_3COOH$	37,8224	0,89211	1262,41	3787,11	3780,77			6,34
	37,8248	0,79218	1262,33					

Secondo il Lobry de Bruyn [1] il cloruro potassico è solubile nell'alcool metilico soltanto il 0,5 % in peso alla temperatura di 17°,2. Colla concentrazione delle mie soluzioni dovevo aspettarmi la precipitazione di una

[1] Loco cit.

parte del cloruro formatosi nella neutralizzazione della soluzione di idrato e metilato potassico colla soluzione di acido cloridrico. Ma alla temperatura di 25° ebbi la precipitazione di un po' di cloruro potassico soltanto nella neutralizzazione del metilato, perciò dovetti rinunciare ad avere un risultate da tale esperienza.

Temendo che la poca solubilità dei cloruri di sodio e potassio portasse qualche modificazione nel valore dell'energia relativa dell'acido cloridrico alla concentrazione da me usata e desiderando anche vedere se un altro acido alogenico i cui sali alcalini fossero più solubili in alcool metilico, mi desse variazioni di volume maggiori o minori di quelle dell'acido cloridrico, preparai con tutte le cure una soluzione di acido bromidrico titolata in modo analogo agli altri acidi.

Malgrado la maggior solubilità dei bromuri alcalini le variazioni di volume ottenute nella loro formazione non sono maggiori di quelle ottenute nella formazione dei cloruri, perciò nella determinazione del coefficiente di spartimento mi riferii all'acido cloridrico come fece l'Ostwald nelle sue esperienze in soluzione acquosa.

Riporto qui riunite le variazioni di volume che hanno luogo nella neutralizzazione dei diversi acidi colle diverse basi.

	KOH	NaOH	CH_3OK	CH_3ONa
HCl	6,72	6,47	—	6,57
HBr	6,48	6,42	6,48	6,54
CCl_3CO_2H	2,32	2,13	2,22	2,07
CCl_2HCO_2H	2,47	2,31	2,34	2,49
$CClH_2CO_2H$	1,66	1,56	1,64	1,68
CH_3CO_2H	1,44	1,40	1,42	1,48

Come si vede le differenze delle variazioni di volume prodotte da uno stesso acido per le diverse basi sono sensibilmente eguali qualunque sia la base; ciò prova che gli idrati ed i metilati alcalina in soluzione metilica si dimostrano come basi egualmente energiche: quanto aveva già fatto notare il Carrara [1], il quale trovò conducibilità poco diverse per gli idrati ed i metilati alca-

[1] Loco cit.

lini sciolti pure in alcool metilico, cosicchè calcolò per la velocità di migrazione dell'ossidrilione 32,00
e per quella dell'ossimetilione 34,4 .

A titolo di confronto riporto i valori trovati dall' Ostwald per gli stessi acidi in soluzione acquosa, ricordando che le sue soluzioni contenevano il peso molecolare per ogni chilogrammo.

	KOH	NaOH
HCl	19,521	19,258
HBr	19,626	19,336
CCl_3CO_2H	19,357	17,702
CCl_2HCO_2H	12,946	12,702
$CClH_2CO_2H$	10,855	10,628
CH_3CO_2H	9,522	9,287

Il calcolo del coefficiente di spartimento lo feci mediante la formula :

$$\chi = \frac{v^0 - v^1}{v - v^1}$$

dove v^0 è la variazione del volume molecolare della soluzione contenente le molecole dei due acidi e di base, v è la variazione di volume che l'acido cloridrico occasiona colla base considerata e v^1 è quella prodotta dall'altro acido.

Ecco i risultati da me ottenuti :

	v	v^0	v^1	$v - v^1$	$v^0 - v^1$	χ	Media
$KOH + HCl + CCl_3COOH$ . . .	6,72	6,27	2,32	4,40	3,95	0,90	0,89
$NaOH + HCl + CCl_3COOH$ . .	6,47	6,06	2,13	4,34	3,93	0,90	
$CH_3ONa + HCl + CC_3COOH$ . .	6,57	5,99	2,07	4,50	3,92	0,87	
$KOH + HCl + CCl_2HCOOH$ . .		6,33	2,47	4,25	3,86	0,90	0,90
$NaOH + HCl + CCl_2HCOOH$ . .		6,01	2,31	4,16	3,70	0,89	
$CH_3ONa + HCl + CCl_2HCOOH$.		6,24	2,49	4,08	3,75	0,92	
$KOH + HCl + CClH_2COOH$ . .		6,35	1,66	5,06	4,69	0,93	0,93
$NaOH + HCl + CClH_2COOH$. .		6,18	1,56	4,91	4,62	0,94	
$CH_2ONa + HCl + CClH_2COOH$.		6,18	1,68	4,89	4,50	0,92	
$KOH + HCl + CH_3COOH$ . . .		6,33	1,44	5,28	4,89	0,93	0,94
$NaOH + HCl + CH_3COOH$. . .		6,26	1,40	5,07	4,85	0,95	
$CH_2ONa + HCl + CH_3COOH$ . .		6,34	1,48	5,09	4,86	0,95	

Le affinità relative fra l' acido cloridrico e gli altri acidi sono dedotte colla formula $K = \frac{\chi}{1 - \chi}$

$$\frac{\text{ac. cloridrico}}{\text{ac. tricloroacetico}} = \frac{0,89}{0,11} = 8,1$$

$$\frac{\text{ac. cloridrico}}{\text{ac. dicloroacetico}} = \frac{0,90}{0,10} = 9,0$$

$$\frac{\text{ac. cloridrico}}{\text{ac. monocloroacetico}} = \frac{0,93}{0,07} = 13,3$$

$$\frac{\text{ac. cloridrico}}{\text{ac. acetico}} = \frac{0,94}{0,06} = 15,6$$

Con una proporzione si possono rapportare questi valori a HCl=100 ed allora si ha la

Tabella delle affinità

Acidi	in CH_3OH	in H_2O (Ostwald)
HCl	100	98
CCl_3COOH . .	12,3	80
CCl_2HCOOH. .	11,1	33
$CClH_2COOH$. .	7,5	7
CH_3COOH . .	6,3	1,23

Ho posto a confronto i valori delle affinità degli stessi acidi in soluzione acquosa per vedere se era possibile l'esistenza di un rapporto fra la loro energia dedotta collo stesso metodo nei due solventi.

Come facilmente si vede, mentre l' introduzione di uno o più

atomi di cloro nella molecola di acido acetico in soluzione acquosa fa aumentare di molto la sua energia, ciò quasi non avviene in soluzione metilica e si può prevedere che in soluzione metilica gli acidi dicloroacetico, monocloroacetico ed acetico saranno pure assai poco dissociati.

Volendo istituire dei confronti con i dati forniti dalla conducibilità elettrica si può osservare quanto segue.

Per gli acidi cloridrico e tricloroacetico in soluzione metilica col metodo della conducibilità elettrica si erano trovati i seguenti valori:

HCl			CCl_3CO_2H		
v	μ_v	m	v	μ_v	m
14,338	98,85	0,745	10,470	2,68	0,022
28,776	108,43	0,815	14,379	3,00	0,024
57,552	114,41	0,860	20,94	3,74	0,031
115,104	121,14	0,910	41,88	5,15	0,042
230,208	127,00	0,954	83,76	7,14	0,059
460,416	129,72	0,974	167,52	9,91	0.081
920,832	133,08		335,04	13,64	0,112
1841,664	131,22		670,08	18,84	0,155
∞	133,08		1340,16	25,48	0,209
			∞	121,48	(dedotto

dal sale sodico) dove v è il volume espresso in litri in cui è sciolta la grammimolecola, μ_v la conducibilità molecolare ed m il grado di dissociazione calcolata con la nota formula $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Per un confronto esatto mancherebbero le determinazioni a diluizioni eguali, pure le differenze fra le due diluizioni $v = 14$ sono abbastanza piccole da poterle trascurare.

Ora dunque se confrontiamo il grado di dissociazione dei due acidi a $v = 14$ circa e ci rapportiamo all'acido cloridrico fatto eguale a 100 come è stato fatto nella tabella precedente avremo che il grado di dissociazione e perciò l'energia dei due acidi staranno fra loro come 100 a 3,31.

Cosicchè mentre anche col metodo volumchimico l'acido tricloroacetico risulta molto meno energico dell'acido cloridrico in solu-

zione metilica, pure dal punto di vista quantitativo la differenza è assai forte: col metodo volumchimico l'acido cloridrico sarebbe solo otto volte circa più energico che il tricloıoacetico, mentre che stando al metodo elettrolitico risulterebbe circa 30 volte più energico.

Il fatto che col metodo volumchimico mi sono riferito a concentrazioni un poco differenti non credo che possa far cambiare di molto le relazioni osservate e le conclusioni che se ne possono trarre.

Chiudo questa mia breve nota col ringraziare vivamente il signor Prof. Nasini nell'Istituto del quale furono eseguite queste ricerche, nonchè il Dott. Carrara che mi aiutò con i suoi consigli nell'esecuzione di esse.

Padova. Istituto di Chimica generalo dell'Università. Decembre 1898.

Sulla temperatura di ebollizione dei composti della formola generale $CH^3 - (CH^2)_n - R$

Nota di ENRICO BOGGIO-LERA.

(Giunta il 26 marzo 1899).

Nel 1842 Kopp enunciò la leggo che per i composti delle serie omologhe della formola generale $CH^3 - (CH^2)_n - R$ la temperatura di ebollizione aumenta da termine a termine della costante 19°.

Questa legge che si verificava abbastanza beno per alcune serie omologhe, fu più tardi riconosciuta non valevole por parecchie altre serie quando si accrebbero i dati sperimentali in numero ed in esattezza. Varie formole furono quindi successivamente proposte per rappresentare le temperature di ebollizione dei composti delle serie omologhe; così Goldstein propose per gli idrocarburi normali della formola generale C^nH^{2n+2}, la seguente:

$$t = 380 \frac{n-1}{n} + (n-1)\,19 - 340{,}9$$

in cui si hanno tre costanti arbitrarie od n rappresenta il numero degli atomi di carbonio contenuti nella molecola.

Questa formola però non è atta che a rappresentare le temperature di ebollizione degli idrocarburi dal butano al dodecano, e pel metano darebbe la temperatura impossibile di 340,9 gradi sotto zero.

Mills propose la formola

$$t = \beta \frac{n-c}{1 + \gamma(n-c)}$$

contenente anch'essa tre costanti arbitrarie β, γ o c, e nella quale n rappresenta il numero degli atomi di carbonio contenuti nelle molecole degli idrocarburi e dei loro derivati; ma oltre all'inconveniente che le costanti β, γ e c per una stessa serie omologa mutano secondo che n è pari o dispari, la formola non rappresenta molto fedelmente le temperature di ebollizione dei composti.

Hinrichs proposo la formola:

$$t = k_1 \log (n - q_1) + k_2 \log (n - q_2)^2$$

dove k_1, k_2, q_1, e q_2 sono costanti arbitrarie i cui valori cambiano solamente da una serie omologa all'altra.

Questa formola soddisfa meglio di quella del Mills, ma ha l'inconveniente di contenere quattro costanti arbitrarie.

Recentemente I Walker dell'università di Londra ha mostrato che si può rappresentare lo temperature di ebollizione dei composti delle serie omologhe con la seguente formola contenente due sole costanti arbitrarie:

$$T = a M^b$$

in cui T è la temperatura di ebollizione nella scala assoluta, ed M il peso molecolare. L'esponente b ha generalmente valori frazionarii alquanto complicati, che variano per le serie omologhe da lui considerate dal valore di 0,322 a quello di 0,561, e solo nel caso degli idrocarburi ha il valore più semplice di 0,5.

Con detta formola egli rappresenta assai bene le temperature di ebollizione degli idrocarburi dall'eptano all'esadecano, non però quelle degli idrocarburi dal metano all'eptano per i quali risultano delle differenze rispettivamente di 34°, 14°, 10°, 6°, 4° e 2° fra i dati sperimentali e quelli ottenuti dalla formola medesima. Ma fra l'eptano e l'esadecano l'accordo fra i dati sperimentali e quelli calcolati è ottimo, non essendovi che delle differenze di pochi decimi di grado ora in più ed ora in meno.

Per i derivati degli idrocarburi della formola generalo

$$CH^3 - (CH^2)_n - R,$$

l'accordo incomincia a verificarsi dai secondi termini delle varie serie, e non esiste mai per i primi termini: ciò che non deve far meraviglia, osserva il Walker, giacchè i primi termini di queste serie omologhe anche nelle altre proprietà fisiche manifestano notevoli divergenzo in confronto dei termini seguenti.

Tuttavia talvolta anche nel secondo termine di qualche serie

omologa si osservano delle discrepanze non lievi fra i dati sperimentali e quelli della formola del Walker; così nel caso dell'acetato di etile la temperatura assoluta di ebollizione dovrebbe essere di 344° secondo la formola, mentre dall'esperienza risulta di 350°; nel caso dell'acido acetico la temperatura di ebollizione dovrebbe essere di 386° secondo la formola mentre risulta di 391° dall'esperienza.

Infine è da notare che per talune serie omologhe la formola

$$T = a M^b$$

non è forse adatta a rappresentare le temperature di ebollizione, in quantochè lo stesso Walker afferma nella sua nota che per le serie dei bromoderivati e dei jododerivati degli idrocarburi si hanno delle larghe divergenze fra i dati sperimentali e quelli calcolati con formole di quel tipo.

Ad ogni modo la formola del Walker è certo la più adatta a rappresentare le temperature di ebollizione dei composti delle serie omologhe di quante sono state finora proposte, e fa meraviglia che nè il Nernst nè il Landolt nei loro recentissimi trattati di chimica teorica mentre contengono tanti particolari fin della minor importanza su quanto è stato sinora trovato intorno ai punti di ebollizione dei composti omologhi, non accennino menomamente al lavoro del Walker.

Ora io ho trovato una formola più semplice di quella del Walker, contenente al pari di questa due sole costanti arbitrarie e che mi sembra anche più adatta di quelle del Walker a rappresentare le temperature assolute di ebollizione dei derivati degli idrocarburi normali.

Questa mia formola è la seguente:

$$T = k \sqrt{M + c}$$

dove T è la temperatura d'ebollizione espressa nella scala assoluta, M un numero uguale al peso molecolare, k e c delle costanti i cui valori cangiano generalmente da una serie omologa all'altra. La costante c è positiva per talune serie, negativa per altre.

La mia formola incomincia sempre a rappresentare le temperature di ebollizione dei composti omologhi a partire dai secondi termini di ciascuna serie; ma ciò non deve secondo me esser interpretato come un'anomalia; a me sembra infatti normale che se delle analogie vi debbono essere fra i composti che possono essere rappresentati con la formola generalo

$$CH^3 - (CH^2)_n - R$$

esse incomincino a manifestarsi a partire da $n = 1$ e non da $n = o$. In altre parole a me pare non ci sia da meravigliarsi che tra il comportamento fisico-chimico del primo termine dei composti di una serie omologa e quello dei seguenti ci siano delle divergenze che non esistono per questi ultimi, appunto perchè parmi che sia solamente fra i termini che vengono dopo il primo, si possa dire a rigore esista la somiglianza nella struttura chimica.

Le seguenti tabelle mostrano come si lascino rappresentare mediante la mia formula le temperature di ebollizione dei composti di parecchie serie omologhe da me considerate. Ho tolto i dati sulle temperature di ebollizione dall'ultima edizione del Beilstein. Sfortunatamente per parecchi composti non si hanno sempre dati sicuri, e si notano talvolta differenze non di decimi di grado ma di gradi intieri uno, due e talora anche più fra i dati sulle temperature di ebollizione, secondo i varii esperimentatori; e ciò a cagione della scomposizione che per talune sostanze incomincia a verificarsi alla temperatura di ebollizione.

Derivati monoclorurati. $CH^3 - (CH^2)_n - Cl$

$$T = 38,66 \sqrt{M - 10}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Cloruro di etile . .	64,5	12°,5	285,5	285,4	+ 0,1
» propile . .	78,5	46,5	319,5	319,9	— 0,4
» butile. . .	92,5	78	351	351,1	— 0,1
» amile . .	106,5	106,6	379,6	379,8	— 0,2
» essile. . .	120,5	133	406	406,4	— 0,4
» eptile . .	134,5	159	432	431,4	+ 0,6
» ottile. . .	148,5	183	456	455	+ 1,0

Derivati monobromurati. $CH^3 - (CH^2)_n - Br$

$$T = 33,98 \sqrt{M - 45}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Bromuro di etile , .	109	38°,4	311,4	311,8	— 0°,4
» propile . .	123	71	344	344.2	— 0,2
» butile . .	137	100	373	373,9	— 0,9
» amile. . .	151	128,5	401,5	401,3	+ 0,2
» essile. . .	165	155,5	428,5	427	+ 1,5
» eptile. . .	179	178,5	451,5	451,2	+ 0,3
» ottile. . .	193	201	474	474,2	— 0,2

Derivati monojodurati. $CH^3 - (CH^2)_n - J$

$$T = 39,1 \sqrt{M - 78}$$

n = 0, 1, 2, ...	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Ioduro di metile. . .	142	40	313	312,8	+ 0,2
» etile . . .	156	72	345	345,3	— 0,3
» propile . .	170	102	375	375	0
» butile. . .	184	129	402	402,5	— 0,5
» amile. . .	198	155,4	428,4	428,3	+ 0,1
» essile. . .	212	179	452	452,6	— 0,6
» eptile, . .	226	203	476	475,6	+ 0,4
» ottile. . .	240	225,5	498,5	497,6	+ 0,9

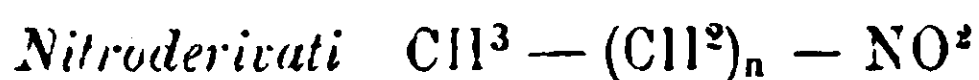
Come si vede l'accordo fra i risultati delle esperienze e quelli ottenuti mediante le formolo per i derivati alogenati è ottimo, giacchè le differenze sono generalmente inferiori ad un grado. Potrebbe poi non essere inutile il notare che la differenza fra le costanti 78 e 45 relative ai jododerivati ed ai bromoderivati è circa uguale alla differenza fra 45 e 10 cioè fra le costanti relative ai qromo ed ai cloroderivati.

Ammine della formola generale $CH^3 - (CH^2)_n - NH^2$

$$T = 36{,}71 \sqrt{M + 18}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Etilammina	45	18	291	291	0
Propilammina . . .	59	49	323	320	− 3
Butilammina	73	76	349	350	− 1
Amilammina	87	103	376	376	0
Essilammina	101	129	402	401	+ 1
Eptilammina	115	154	427	423	+ 4
Ottilammina	129	173	446	445	+ 1
Nonilammina. . . .	143	191	464	466	− 2

Si notano delle discrepanze fra i valori sperimentali e quelli calcolati mediante la formola; ma anche fra i valori sperimentali trovansi notevoli divergenze, giacchè appunto questi composti vanno facilmente soggetti alla scomposizione per opera del riscaldamento. D'altronde neanche la formola del Walker rappresenta bene le temperature di ebollizione di questi composti, o per dir meglio analoghe differenze esistono fra i dati sperimentali e quelli che vengono calcolati dal Walker.

Nitroderivati $CH^3 - (CH^2)_n - NO^2$

$$T = 31,04 \sqrt{M + 81}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Nitroetano.	75	114	387	388	— 1
Nitropropano. . . .	89	131	404	405	— 1
Nitrobutano	103	151	424	421	+ 3
Nitropentano. . . .	117	150-160	423 433	437	?
Nitroesano.	131	176	449	452	— 3
Nitroeptano	145	195	468	467	+ 1
Nitroottano	159	205-212	478-485	481	?

Anche questi composti vanno soggetti facilmente a scomporsi per l' azione del calore, e come si vede dello colonne t e T, vi sono spesso forti incertezze nei dati sperimentali. Ma ad ogni modo le differenze fra i dati sperimentali e i valori da me calcolati essendo ora positive ora negative e dello stesso ordine di grandezza, attestano la buona attitudine della formola a rappresentare le temperature assolute di ebollizione dei nitroderivati.

Avviene lo stesso anche per gli alcool, gli acidi grassi ed i chetoni; riporterò quì ancora a titolo di esempio la serie dei chetoni:

Chetoni normali $[CH^3 - (CH^2)_n] - (CO - CH^3)$

$$T = 35,63 \sqrt{M + 27}$$

n = 0, 1, 2, . . .	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Chetone bimetilico. .	58	56,5	329,5	328,5	+ 1,0
» metiletilico .	72	80,0	353.6	354,5	— 0,9
» metilpropilico	86	102	375	378,7	— 3,7
» metilbutilico .	100	127	400	401,5	— 1,5
» metilamilico .	114	151,5	424,5	423	+ 1,5
» metilessilico .	128	171,5	444,5	443,6	+ 0,9
» metileptilico .	142	?	?	463,1	?
» metilottilico .	156	211	484	482	+ 2,0
» metilnonilico.	170	224	497	500,1	— 3,1
» metildecilico .	184	246,5	519,5	517,5	+ 2,0
» metilundecilico	198	263	536	534,4	+ 1,6

Dati migliori si hanno sulle temperature di ebollizione dei sali alchilici e degli eteri; e le seguenti tabelle mostrano il buon accordo fra quelle osservate e quelle calcolate per parecchie serie omologhe di tali sostanze:

Formiati alchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O.CO.H$

$$T = 36,93 \sqrt{M + 4}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Formiato di etile . .	74	54,4	327,4	320,2	+ 1,2
» propile . .	88	81	354	354,2	— 0,2
» butile. . .	102	106,9	379,9	380,2	— 0,3
» amile. . .	116	130,4	403,4	404,6	— 1,2
» essile. . .	130	153,6	426,6	427.5	— 0,9
» eptile. . .	144	176,7	449,7	449,3	+ 0,4
» ottile. . .	158	198,1	471,1	470,1	+ 1,0

Acetati alchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O.CO.CH^3$

$$T = 36,28 \sqrt{M + 5}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Acetato di etile . . .	88	77,1	350,5	349,9	+ 0,6
» propile . .	102	101	374	375,3	— 1,3
» butile . . .	116	125,1	398,1	399,1	— 1
» amile . . .	130	148,4	421,4	421,5	— 0,1
» essile . . .	144	169,2	442,2	442,8	— 0,6
» eptile . . .	158	191,5	464,5	463,2	+ 1,3
» ottile . . .	172	210	483	482,7	+ 0,5

Propionati alchilici. $CH^3-(CH^2)_n-O.CO.C^2H^5$

$$T=36,44\sqrt{M+2}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Propionato di etile .	102	98,3	371,3	371,6	— 0,3
» propile . .	116	122,2	395,2	395,8	— 0,6
» butile. . .	130	146	419	418,6	+ 0,4
» amile . .	144	?	?	440,3	?
» essile. . .	158	?	?	460,9	?
» eptile. . .	172	208	481	480,7	+ 0,3
» ottile. . .	186	226,4	499,4	499,6	— 0,2

Butirrati alchilici. $CH^3-(CH^2)_n-O.CO.C^3H^7$

$$T=36,61\sqrt{M-1}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Butirrato di etile . .	116	119,9	392,9	392,6	+ 0,3
» propile . .	130	142,7	415,7	415,8	— 0,1
» butile . . .	144	164,8	437,8	437,8	0
» amile . . .	158	184,8	457,8	458,7	— 0,9
» essile . . .	172	205,1	478,1	478,8	— 0,7
» eptile . . .	186	225,2	498,2	498	+ 0,2
» ottile . . .	200	244,5	517,5	516,5	+ 1,0

Valerianati alchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O.CO.C^4H^9$

$$T = 36,12 \sqrt{M + 4}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Valerianato di etile .	130	145	418	418,1	— 0,1
» propile . .	144	167	440	439,4	+ 0,6
» butile . . .	158	185,8	458,8	459,7	— 0,9
» amile . . .	172	203,7	476,7	479,1	— 2,4
» essile . . .	186	223,8	496,8	497,8	— 1
» eptile . . .	200	243,6	516,5	515,9	+ 0,7
» ottile . . .	214	260,2	533,2	533,3	— 0,1

Essilati alchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O.CO.C^5H^{11}$

$$T = 35,71 \sqrt{M + 8}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Essilato di etile . . .	144	107,3	440,3	440,3	0
» propile . .	158	185,5	458,5	460,1	— 1,6
» butile . . .	172	204,3	477,3	479,1	— 1,8
» amile . . .	180	222-227	495-500	497,4	+ 0,1 ?
» essile . . .	200	245,6	518,6	515	+ 3,6
» eptile . . .	214	259,4	532,4	532,1	+ 0,3
» ottile . . .	228	275,2	548,2	548,6	— 0,4

Eptilati alchilici. $CH^3 - CH^2 - O . CO . C^6H^{13}$

$$T = 35,35 \sqrt{M + 12}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Eptilato di etile . . .	158	187,5	460,5	460,9	— 0,4
» propile . .	172	206,4	479,4	479,5	— 0,1
» butile . . .	186	225,1	498,1	496,3	+ 1,8
» amile . . .	200	?	?	514,7	?
» essile . . .	214	?	?	531,4	?
» eptile . . .	228	270-272	543-545	547,7	?
» ottile . . .	242	290,4	563,4	563,4	0

Ottilati alchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O . CO . C^7H^{15}$

$$T = 35,02 \sqrt{M + 16}$$

	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Ottilato di etile . . .	172	207	480	480,2	— 0,2
» propile . .	186	224,7	497,7	497,8	— 0,1
» butile . . .	200	240,5	513,5	514,7	— 1,2
» amile . . .	214	?	?	531,1	?
» essile . . .	228	?	?	547,0	?
» eptile . . .	242	289,8	562,8	562,6	+ 0,3
» ottile . . .	256	305,9	578,9	577,6	+ 1,3

Eteri etilici. $CH^3 - (CH^2)_n - OC^2H^5$

$$T = 37,32 \sqrt{M - 6}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Etere etil-etilico. . .	74	34,9	307,9	307,8	+ 0,1
» » propilico .	88	63,6	336,6	338,0	— 1,4
» » butilico . .	102	91,4	364,4	365,7	— 1,3
» » amilico . .	116	?	?	391,4	?
» » essilico . .	130	?	?	415,6	?
» » eptilico . .	144	166,6	439,6	438,4	+ 1,2
» » ottilico . .	158	189,2	462,2	460,1	+ 2,1

Eteri propilici. $CH^3 - (CH^2)_n - OC^3H^7$

$$T = 37,22 \sqrt{M - 6}$$

n = 1, 2, ...	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Etere propil-etilico. .	88	63,6	336,6	337,0	— 0,4
» » propilico .	102	90,7	363,7	364,7	— 1,0
» » butilico . .	116	117,1	390,1	390,4	— 0,3
» » amilico . .	130	?	?	414,5	?
» » essilico . .	144	?	?	437,2	?
» » eptilico . .	158	187,6	460,6	458,9	+ 1,7
» » ottilico . .	172	207,0	480,0	479,6	+ 0,4

Eteri butilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O . C^4H^9$

$$T = 37,18 \sqrt{M - 6}$$

	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Etere butiletilico . .	102	91,4	364,4	364,2	+ 0,2
» » propilico .	116	117,1	390,1	389,9	+ 0,2
» » butilico . .	130	140,9	413,9	413,9	0
» » amilico . .	144	?	?	436,7	?
» » essilico . .	158	?	?	458,3	?
» » eptilico . .	172	205,7	478,7	479	— 0,3
» » ottilico . .	186	225,7	498,7	498,7	0

Eteri eptilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O . C^7H^{15}$

$$T = 36,17 \sqrt{M + 4}$$

	M	t	T	T(calc.)	Diff.
Etere eptil-etilico . .	116	166,6	439,6	440,0	— 0,4
» » propilico .	130	187,6	460,6	460,4	+ 0,2
» » butilico . .	144	205,7	478,7	480,2	— 1,5
» » amilico . .	158	?	?	498,6	?
» » essilico . .	172	?	?	516,6	?
» » eptilico . .	186	261,9	534,9	534,1	+ 0,8
» » ottilico . .	200	278,8	551,8	550,9	+ 0,9

Eteri fenilalchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O . C^6H^5$

$$T = 36,47 \sqrt{M + 26}$$

	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Etere feniletiiico . .	122	170,3	443,3	443,7	— 0,4
» » propilico .	136	190,5	463,5	464,2	— 0,7
» » butilico . .	150	210,3	483,3	483,8	— 0,5
» » amilico . .	164	?	?	502,7	?
» » essilico . .	178	?	?	520,9	?
» » eptilico . .	192	266,8	539,8	538,5	+ 1,3
» » ottilico . .	206	282,8	555,8	555,0	+ 0,8

Eteri ortocresolalchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O . C^6H^4 . CH^3$

$$T = 36,87 \sqrt{M + 17}$$

	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Etere ortocresoletilico.	136	180-184,8	453-457,8	456	?
» » propilico.	150	204,1	477,1	476,4	+ 0,7
» » butilico .	164	223	496	496	0
» » amilico .	178	?	?	514,8	?
» » essilico .	192	?	?	532,9	?
» » eptilico .	206	277,5	550,5	550,5	0
» » ottilico .	220	292,9	565,9	567,6	— 1,7

Eteri paracresolalchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - OC^6H^4 . CH^3$

$$T = 36{,}20 \sqrt{M + 29}$$

	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Etere metacresoletilico	136	189,9	462,9	463,8	— 0,9
» » propilico.	150	210,4	483,4	484,5	— 1,1
» » butilico .	164	229,5	502,5	502,3	+ 0,2
» » amilico .	178	?	?	520,4	?
» » essilico .	192	?	?	525,8	?
» » eptilico .	206	283,3	556,3	555	+ 1,3
» » ottilico .	220	298,8	571	571,5	— 0,5

Eteri metacresolalchilici. $CH^3 - (CH^2)_n - O . C^6H^4 . CH^3$

$$T = 36{,}44 \sqrt{M + 26}$$

	M	t	T	T (calc.)	Diff.
Etere paracresoletilico.	136	192	465	465	0
» » propilico.	150	210,6	483,6	484,4	— 0,8
» » butilico .	164	229,2	502,2	503,0	— 0,8
» » amilico .	178	?	?	520,9	?
» » essilico .	192	?	?	538,2	?
» » eptilico .	206	283,2	556,2	555	+ 1,2
» » ottilico .	220	298,9	571,9	571,3	+ 0,6

Apparisce adunque che la formola generale

$$T = k \sqrt{M + c}$$

è adatta a rappresentare le temperature di ebollizione dei composti delle serie omologhe, e che particolarmente possono accettarsi le seguenti formole:

$T = 38.66 \sqrt{M - 10}$ per i derivati monoclorurati degli idrocarburi.

$T = 38{,}98 \sqrt{M - 45}$ per i derivati monobromurati degli idrocarburi.

$T = 39{,}10 \sqrt{M - 78}$ per i derivati monojodurati degli idrocarburi.

$T = 36{,}71 \sqrt{M + 18}$ per le ammine.

$T = 31{,}04 \sqrt{M + 81}$ „ i nitroderivati.

$T = 35{,}63 \sqrt{M + 27}$ „ i chetoni metilici.

$T = 36{,}93 \sqrt{M + 4}$ „ i formiati alchilici.

$T = 36{,}28 \sqrt{M + 5}$ „ gli acetati „

$T = 36{,}44 \sqrt{M + 2}$ „ i propionati „

$T = 36{,}61 \sqrt{M - 1}$ „ i butirrati „

$T = 36{,}12 \sqrt{M + 4}$ „ i valerianati „

$T = 35{,}71 \sqrt{M + 8}$ „ gli essilati „

$T = 35{,}35 \sqrt{M + 12}$ „ gli eptilati „

$T = 35{,}02 \sqrt{M + 16}$ „ gli ottilati „

$T = 37{,}32 \sqrt{M - 6}$ „ gli eteri etil-alchilici.

$T = 37{,}22 \sqrt{M - 6}$ „ „ „ propil- „

$T = 37{,}18 \sqrt{M - 6}$ „ „ „ butil- „

$T = 36{,}17 \sqrt{M + 4}$ „ „ „ eptil- „

$T = 36,47 \sqrt{M + 26}$ „ „ „ fenil- „

$T = 36,87 \sqrt{M + 17}$ „ „ „ ortocresolalchici.

$T = 36,20 \sqrt{M + 29}$ „ „ „ paracresol „

$T = 36,44 \sqrt{M + 26}$ „ „ „ metacresol „

Osservando poi che i numeri i quali compariscono sotto lo radici quadrato relative ad una stessa serie omologa formano una progressione aritmetica come i pesi molecolari, e che qualora si portassero i fattori esterni sotto il segno radicale, i nuovi radicandi $K^2 (M + C)$ formerebbero ancora una progressione aritmetica, si possono riassumere i superiori risultati enunciando la seguente regola (che potrà sostituirsi a quella di Kopp):

" *Le temperature assolute di ebollizione dei composti normali delle serie omologhe della formola generale* $CH^3 - (CH^2)_n - R$, *sono le radici quadrate di numeri che formano delle progressioni aritmetiche.* „

Od anche:

" *I quadrati delle temperature assolute di ebollizione dei derivati degli idrocarburi normali che si comprendono sotto la formola generale* $CH^3 - (CH^2)_n - R$ *sono numeri che stanno in progressione aritmetica.* „

R. Istituto tecnico di Catania, Marzo 1899.

Ricerche su alcuni petroli italiani;

nota del Dott. ETTORE CECCHI-MENGARINI [1].

(Giunta il 21 giugno 1899).

Lo studio di alcuni petroli italiani venne fatto sedici anni or sono dal Dott. Porro sotto il punto di vista industriale. Egli limitò lo sue ricerche a una distillaziono frazionata piuttosto dettagliata determinando di ogni frazione il peso specifico a 15° ed a 50°, il coefficiente di dilatazione e la temperatura di accensione dei vapori. Da questo si ricava che la rendita in fotogeno delle varietà dei petroli esaminati è di molto inferiore a quella dei petroli americani e si avvicina di più a quella dei petroli russi. Lo studio analitico delle diverse varietà di petrolio che viene sul mercato europeo non era allora esteso e progredito a tal punto da poter mediante alcuni dati stabilire la provenienza del petrolio e non si conosceva che molto imperfettamente dalle ricerche di Beilstein e Kurbatow [2] la composizione dei petroli russi. Ricerche su questi petroli vennero fatte in questi ultimi quindici anni specialmente per opera del Marccwnicoff ed Oglobine [3] ed ora conosciamo sufficientemente le differenze di composizione fra i petroli russi e americani e siamo in possesso di metodi analitici che permettono una differenziazione dei medesimi. Ho perciò dietro consiglio del prof. Balbiano, studiato se le varietà di petrolio italiauo si avvicinassero di più alla composizione delle varietà americane o delle varietà russe e il metodo scelto fu quello di A. Riche o G. Halphen.

Nel Journal de Parmacie et de Chimie dell' ottobro 1894 i signori Riche e Halphen pubblicarono un lavoro dal titolo " Nouvelles recherches sur les pétroles „ [4] nel quale si proponevano di fissare dei caratteri permettenti di distinguere i petroli americani dai petroli russi; ed in pari tempo di determinare se un dato petrolio fosse un petrolio brutto oppure un miscuglio di petrolio raffinato e di residui.

[1] Estratto dalla tesi di laurea in Chimica o Farmacia.
[2] Ber. chem. Gesellsch. 1881.
[3] Ann. do Chim. et Phys. 6e serie, t. II, pag. 372.
[4] Journal de Pharm. et de Chim, 5e serie, t. XXX, pag. 289.

Il principio da cui furono guidati in queste ricerche è basato unicamente sulla differente solubilità che presentano a densità uguali i carburi appartenenti a serie diverse: e il procedimento descritto, fondato su 900 determinazioni fatte su petroli provenienti da diverso parti dall'America e della Russia è il seguente:

Si distilla ciascun petrolio frazionatamente raccogliendo le porzioni che passano di 10 in 10 gradi; di ciascuna frazione si misura la densità e so ne determina la solubilità corrispondente in una miscela a volumi eguali di cloroformio e di alcool etilico a 93°, prendendo esattamonte di ognuna di esse, in un matraccetto, quattro grammi e facendovi sgocciolare la soluzione cloroformio alcoolica fino ad ottenere la sparizione dell'intorbidamento che sul principio si forma. La differente solubilità dei petroli viene poi rappresentata tracciando per ognuno di essi una curva portante sulla linea delle ascisse la densità delle singole frazioni, e su quella delle ordinate il numero corrispondente dei centimetri cubici di solvente cloroformio-alcoolico impiegato.

I petroli italiani che mi son potuto procurare provengono dalle miniere di Salsomaggiore o di Ozzano nella provincia di Parma e da quella di Valleia presso Piacenza; ed ho diretto le mie esperienze, seguendo il procedimento sopra accennato, sulle porzioni che distillano fra 150° e 270° come quelle che si adoperano per l'illumiuazione che offrono quindi il maggiore interesse industriale, ed alle quali in ispecial modo Riche ed Halphen applicarono il loro metodo.

Petrolio proveniente da Salsomaggiore presso Parma.

Uu campione di questo petrolio mi fu gentilmente spedito dal signor Sigismondo Vitali proprietario della distilleria di catrame in Borgosandonnino.

È di colore scuro, fluorescente, limpido, di odore non molto grato.

La sua densità a 15° è di 0,833.

Agitato con la soluzione normale decima di acido solforico o di potassa, non dà indizio apprezzabile di basi o di acidi liberi; così pure agitato con acqua distillata non si constata alcuna presenza di acido solfidrico.

Millo parti in peso di quest'olio greggio danno:

Parti 275 di olio leggiero incoloro della densità di 0,779 che distilla sotto 150°.
Parti 378 di olio da ardere fluorescente della densità di 0,824 che distalla fra 150-270°.
Parti 90 di olio pesante giallo fluorescente della densità di 0,857 che distilla fra 270-300°.
Parti 257 di residuo vischioso fluorescente.

Nel seguente prospetto riporto i risultati ottenuti dalle esperienze fatto sulle frazioni corrispondenti alla porzione che bolle fra 150° e 270° e frazionata di 10 in 10 gradi.

Frazioni	Temperatura	Densità	cc. del solvente impiegato	Nota
1	-150	0,792	3,9	Non mai meno di tre determinazioni concordanti
2	150-160	0,799	3,8	
3	160-170	0,807	3,9	
4	170-180	0,812	4,0	
5	180-190	0,818	4,2	
6	190-200	0,824	4,3	
7	200-210	0,828	4,5	
8	210-220	0,833	4,9	
9	220-230	0,837	5,2	
10	230-240	0,841	5,3	
11	240-250	0,844	5,6	
12	250-260	0,846	6,0	
13	260-270	0,848	6,3	
14	270-280	0,851	6,8	

La curva rappresentante la solubilità di questo petrolio è la fig. 1ª della unita tavola.

Per mezzo di tale curva posso calcolare i numeri rappresentanti i centimetri cubici del miscuglio cloroformio-alcoolico corrispondenti alle densità varianti di 0,010 tra i limiti 0,790 e 0,860, tali numeri sono i seguenti :

Frazioni	Densità	cc. del solvente impiegato
1	0,790	3,9
2	0,800	3,8
3	0,810	4,0
4	0,820	4,2
5	0,830	4,7
6	0,840	5,3
7	0,850	6,6

Petrolio proveniente da Ozzano Taro presso Parma.

Questo petrolio greggio, insieme all'altro di cui dirò in appresso, mi fu inviato dalla Società francese dei petroli e perforazioni artesiane in Fiorenzuola d'Orda.

E giallo-scuro, fluorescente, limpido di odore grato etereo.

La sua densità a 15° è di 0,827.

Non contiene nè acidi, nè basi libere.

Da mille parti in peso di quest'olio greggio si hanno:

Parti 368 di olio leggiero incoloro di densità 0,766 che distilla sotto 150°.

Parti 408 di olio da ardere fluorescente di densità 0,834 che distilla fra 150-270°.

Parti 58 di olio pesante giallo fluorescente di densità 0,891 che distilla fra 270-300°.

Parti 166 di residuo semisolido.

Esperimentando con la porzione nominato olio da ardere, secondo il procedimento Richo e Halphen, ottengo i risultati esposti nel seguente prospetto:

Frazioni	Temperatura	Densità	cc. del solvente impiegato	Nota
1	-150	0,782	3,9	Non mai meno di tre determinazioni concordanti
2	150-160	0,791	3,9	
3	160-170	0,798	4,1	
4	170-180	0,808	4,0	
5	180-190	0,818	4,2	
6	190-200	0,828	4,3	
7	200 210	0,838	4,5	
8	210-220	0,848	4,6	
9	220-230	0,856	4,9	
10	230-240	0,862	5,0	
11	240 250	0,868	5,5	
12	250-260	0,875	5,5	
13	260-270	0,881	5,8	
14	270-280	0,888	6,0	

La curva rappresentante la solubilità di questo petrolio è la fig. 2ª della tavola.

Da essa ricavo la tavola dello solubilità per densità varianti di 0,010 l'una dall'altra.

Frazioni	Densità	cc. del miscuglio cloroformio-alcoolico
1	0,790	3,9
2	0,800	4,1
3	0,810	4,0
4	0,820	4,2
5	0,830	4,3
6	0,840	4,5
7	0,850	4,7
8	0,860	5,0
9	0,870	5,4
10	0,880	5,7

Petrolio proveniente da Vallica presso Piacenza.

È giallo caramello, limpido, fluorescente, odora di benzina; è notevole pèr la quantità di olio leggiero che contiene.

Agitato con acqua distillata non le impartisce reazione sulle carte reattive.

Alla temperatura di 15° ha la densità di 0,785.

Da mille parti in peso di questo olio greggio si ricavano:

Parti 544 di olio leggiero incoloro di densità 0,755 che distilla sotto 150°.

Parti 388 di olio da ardere fluorescente di densità 0,813 che distilla fra 150-270°.

Parti 30 di olio pesante giallo fluorescente di densità 0,861 che distilla fra 270-300°.

Parti 38 di olio residuo solido.

Dalla frazione che bolle fra 150-270° si hanno i seguenti risultati:

Frazioni	Temperatura	Densità	cc. del solvente impiegato	Nota
1	150-	0,783	4,0	Non mai meno di tre determinazioni concordanti
2	150-160	0,789	4,1	
3	160-170	0,794	4,2	
4	170-180	0,802	4,3	
5	180-190	0,807	4,5	
6	190-200	0,814	4,6	
7	200-210	0,819	4,8	
8	210-220	0,825	5,1	
9	220-230	0,832	5,2	
10	230-240	0,837	5,6	
11	240-250	0,844	5,8	
12	250-260	0,849	6,1	
13	260-270	0,854	6,5	
14	270-280	0,858	7,0	

La curva rappresentante la solubilità di questo petrolio è la fig. 3ª della tavola.

E questo è il prospetto per la densità varianti di 0,010.

Frazioni	Densità	cc. del solvente cloroformio-alcoolico
1	0,790	4,1
2	0,800	4,3
3	0,810	4,6
4	0,820	4,9
5	0,830	5,2
6	0,840	5,7
7	0,850	6,2

Riassumo ora i dati di questo studio per vedere di cavare qualche deduzione sui petroli italiani. Forse mi si potrà obiettare che tre campioni costituiscono un numero troppo piccolo per permettermi di venire ad idee generali. A simile obiezione posso rispondere, che, siccomo tutti i petroli americani studiati si comportano senza eccezione nello stesso modo, e pure lo stesso avviene dei petroli russi; così è presumibile che lo stesso avvenga di tutti i petroli italiani, come quelli che provengono da una stessa ragione.

È appunto in base a tale considerazione che mi permetto di trarre da questo mio lavoro deduzioni che estendo ai petroli italiani in genere.

I caratteri fisici sono troppo diversi per poter da essi dedurre qualche generalità. Quasi lo stesso accade dei risultati fornitimi dalla distillazione frazionata. Basta per convincersene gettare uno sguardo sul seguente specchietto, in cui per ogni petrolio do le percentuali delle porzioni che distillano sotto i 150° di quelle che passano fra i 150° e 270°, poi tra 270° e 300° e finalmente i residui.

Limite della distillazione	Salsomaggiore	Ozzano	Valleia
Passa sotto 150° it. .	27,5 %	38,8 %	54,4 %
„ fra 150-270° „ .	37,8 „	40,8 „	38,8 „
„ „ 270-300° „ .	9,0 „	5,8 „	3,0 „
Resta.	25,7 „	16,6 „	3,8 „

Da questi dati si potrebbe dedurre solo che è nei petroli italiani pressochè costante la porzione passante tra i 150° e 270° costituendo essa in media circa il 39,1 % del petrolio greggio. Ma la diversità nei percentuali tanto degli olii volatili passanti sotto 150° che nei residui non mi permettono di faro altra deduzione. La media poi del 39,1 % data per la frazione passante tra i 150° e 270°, frazione che costituisce la parto del petrolio utilizzabile per l'illuminazione, meriterebbe di essere meglio definita con lo studio di altri petroli; cosa che disgraziatamente non ho potuto fare, non essendomi stato possibile procurarmi altri campioni.

Per quanto poco valore si voglia dare a questo numero 39,1 esso ci permette di fare un primo avvicinamento tra i petroli russi e i petroli italiani. Si ammetto infatti generalmente, che il rendimento medio in fotogeno sia del 35 % per i petroli russi e di circa il 75 % per i petroli americani, ed il rendimento del 39,1 % in fotogeno trovato per i petroli italiani è pressochè eguale a quello dei petroli russi.

Risulta in modo più spiccato e più sicuro la somiglianza tra i petroli russi e gli italiani, quando si prendono in considerazione le proprietà non dei petroli greggi, ma dei fotogeni ed a questo riguardo le mie esperienze mi sembrano decisive.

Riunisco nel seguente quadro le densità da me trovate per frazioni dei petroli italiani bollenti alla stessa temperatura, ed a fianco scrivo la densità, pure per le stesse temperature, del petrolio russo ed americano, quali le ricavo dal confronto che ho fatto col lavoro di Riche ed Halphen, più volte citato.

Temperatura	DENSITA'					
	America	Russia	Salso-maggiore	Ozzano	Valleia	Media per i petroli italiani
150-160°	0,748	0,786	0,799	0,791	0,789	0,793
160-170	0,757	0,795	0,807	0,798	0,794	0,799
170-180	0,766	0,801	0,812	0,808	0,802	0,807
180-190	0,773	0,809	0,818	0,819	0,807	0,815
190-200	0,784	0,818	0,824	0,829	0,814	0,822
220-230	0,797	0,836	0,837	0,856	0,832	0,842
230-240	0,803	»	0,841	0,862	0,837	0,847
240-250	0,809	»	0,844	0,868	0,844	0,852
250-260	0,814	»	0,846	0,875	0,849	0,857
260-270	0,817	»	0,884	0,881	0,854	0,861

Come si vede le densità sono date per le frazioni che passano di 10 in 10 gradi da 150° a 270°.

Ora le densità dei petroli russi, come altra volta feci notare, sono superiori alle corrispondenti densità dei petroli americani; le densità dei petroli italiani sono in generale superiori tanto a quelle dei petroli americani che russi. Sia però che si tenga conto delle densità dei singoli petroli, sia che si consideri la media delie densità corrispondenti, registrata nell'ultima colonna della soprascritta

tavola, risulta evidentemente che rispetto alle densità delle frazioni di fotogeno preso di 10 in 10 gradi i petroli italiani si comportano como i russi. Ed ancora più spiccata risulta la somiglianza dei fotogeni italiani con quelli russi, quando si considerino le curve rappresentanti la solubilità dello singole frazioni nella miscela cloroformio-alcoolica. Riunisco tali curve nella seguente tavola fig. 4ª ed insieme traccio lo curve dei petroli russi o americani, quali si desumono dallo numerose esperienzo di Richo e Halphen.

Si vede così chiaramente come le curve dei petroli di Salsomaggiore e Valleia segnano o meglio si intreccino intorno alla curva media dei petroli russi. Anche quella del petrolio di Ozzano per un certo tratto segue perfettamente la curva dei petroli russi; se ne distacca dopo alcun poco nel senso però di diminuiro la sua inclinazione verso l'asse delle ascisse comportandosi quindi ancho in questo tratta più conformemente ai petroli russi che agli americani.

Da tutto questo mi pare logico dedurre che i petroli italiani rassomigliano a quei russi.

Ora dai lavori di Pelouzo e Cahours ([1]) sui petroli di America e da quelli di Marcownicoff o Oglobine ([2]) sui petroli della Russia si nota come tutte le differenze fra i petroli russi e americani derivano in massima dal fatto che i primi contengono dei carburi della serie dei nafteni, gli altri invece idrocarburi saturi, carburi della serie dello paraffine. La somiglianza pertanto dei petroli italiani ai russi ci conduce ad ammettere che pure nei petroli italiani vi devono essere quei nafteni che Marcownicoff caratterizzò nei petroli russi.

Roma. Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università.

([1]) Ann. de Chim. et Phys., 4ª serie, t. I, pag. 5.
([2]) Ann. de Chim. et Phys, 6ª serie, t. II, pag. 372.

Trasformazione dei chetoni in α-dichetoni.

IV. Chetoni alifatici $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . R$;

di G. PONZIO e A. DE GASPARI.

(Giunta il 1° giugno 1899).

Nella terza memoria sulla trasformazione dei chetoni in α-dichetoni ([1]) fu accennato ad alcuni saggi preliminari fatti coll'etilpentadecilchetone, il quale sembrava non seguire il comportamento dei termini inferiori della serie. Abbiamo ora trovato cho diffatti nell'etilpentadecil — e nell'etileptadecilchetone $CH_3 . CH_2 CO . (CH_2)_{14} . CH_3$ e $CH_3 . CH_2 . CO . (CH_2)_{16} . CH_3$ si intacca un solo gruppo metilenico e precisamente quello dell'etile, mentre, come è noto, nei chetoni di simile struttura a minor numero di atomi di carbonio si intaccano due gruppi CH_2 Anzi nei casi che fanno argomento di questo lavoro non si ottengono i dichetoni, ma soltanto gli isonitrosochetoni: ciò conferma che la trasformazione dei chetoni in α-dichetoni avviene passando, come prodotto intermedio, per l'isonitrosochetone.

Gli stessi isonitrosochetoni abbiamo ottenuti per altra via, cioè per azione diretta dell'acido nitroso sui chetoni.

Etilpentadecilchetone.

Il chetone necessario alle nostre esperienze lo abbiamo preparato facendo reagire lo zincoetile sul cloruro di palmitile: fondeva a 53-54° conforme ai dati di Bertrand ([2]).

Gr. 0,1521 di sostanza diedero gr. 0,4481 di anidride carbonica e gr. 0,1878 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{36}O$
Carbonio	80,31	80,59
Idrogeno	13,71	13,43

Azione dell'acido nitroso. L'acido nitroso agisce nel miglior modo

([1]) Gazz. chim **28**, II, 262 (1898).
([2]) Bull. Soc. Chim. (3), **15**. 764, (1896).

in soluzione eterea. A tal uopo si disciolgono gr. 5 di chetone in circa 50 cc. di etere, si aggiunge 1 cc. di acido cloridrico fumante e a poco a poco si versano gr. 2,5 di nitrito di isoamile. Dopo riposo si lava la soluzione eterea, si svapora il solvente e il residuo si distilla col vapore per eliminare l'alcool amilico. Resta così non volatile l'*isonitrosoetilpentadecilchetone* $CH_3 . C(NOH) . CO . (CH_2)_{14} . CH_3$ il quale, cristallizzato ripetutamente dagli altri eteri di petrolio, si presenta in finissimi aghi fusibili a 79-80°.

Gr. 0,1699 di sostanza fornirono cc. 7,6 di azoto ($H_0 = 738,4$, $t = 13°$) ossia gr. 0,085534.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{35}NO_2$
Azoto	5,02	4,71

È solubile in alcool, etere e benzina a freddo; insolubile in acqua. Interessante è il suo comportamento cogli idrati sodico e potassico: a differenza degli altri isonitrosochetoni, a freddo non vi si scioglie, si scioglie invece a caldo con colorazione gialla per separarsi di nuovo inalterato col raffreddamento.

La posizione del gruppo NOH risulta dal fatto che, trattato con tetrossido di azoto nel modo descritto da uno di noi in una precedente memoria [1], diede dinitroetano, che fu caratterizzato allo stato di sale potassico.

Gr. 0,2051 di sostanza diedero gr. 0,1148 di solfato di potassio.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	25,09	24,68

Per azione di una molecola di cloridrato di idrossilamina in presenza di idrato sodico, l'isonitrosoetilpentadecilchetone si trasforma nella *acetilpalmitildiossima* $CH_3 . C(NOH) . C(NOH) . (CH_2)_{14} . CH_3$ che cristallizza dall'alcool (dove è assai solubile a caldo e poco a freddo) in fini aghi fusibili a 147-148°. È quasi insolubile in eteri di petrolio, solubile a caldo in benzina, e a freddo anche nell'etere.

[1] Ponzio. Gazz. Chim. **27**, I, 255 (1897).

I. Gr. 0,1745 di sostanza fornirono cc. 14,5 di azoto ($H^0 = 739,4$, $t = 13^0$) cssia gr. 0,016199.

II. Gr. 0,2227 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto ($H_0 = 737,3$, $t = 14^0$) ossio gr. 0,019874.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{18}H_{36}N_2O_2$
	I.	II.	
Azoto	9,28	8,92	8,97

Azione dell'acido nitrico. Su gr. 5 di etilpentadecilchetone si fecero agire gr. 20 di acido nitrico nelle condizioni indicate da Fileti e Ponzio nella memoria sulla " Trasformazione dei chetoni in α-dichetoni " ([1]) il prodotto della reazione si lavò con acqua e si distillò col vapore.

Si ebbe in tal modo dinitroetano che fu caratterizzato allo stato di sale potassico.

Gr. 0,3058 di sostanza diedero gr. 0,1669 di solfato potassico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	24,46	24,68

La parte non volatile contiene, oltre a chetone inalterato che fu riconosciuto trasformandolo nella sua ossima fusibile a 42° ([2]), anche acido palmitico e isonitrosoetilpentadecilchetone, i quali si separano per cristallizzazione frazionata dagli eteri di petrolio. L'isonitrosochetone così ottenuto fonde a 78-80°.

Gr. 0,2617 di sostanza fornirono cc. 11 di azoto ($H_0 = 742,4$, $t = 15^0$), ossia gr. 0,012658.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{35}NO_2$
Azoto	4,83	4,71

([1]) Gazz. Chim. XXV, I, 237 (1895).

([2]) Bertrand, loc. cit.

Che esso sia identico con quello preparato dal chetone per azione dell'acido nitroso è confermato dal fatto che, trattato eoa cloridrato di idrossilamina, dà acetilpalmitildiossima fusibile a 147°.

Etileptadecilchetone.

L'etileptadecilchetone $CH_3 . CH_2 . CO . (CH_2)_{16} . CH_3$, non ancora descritto nella letteratura chimica, lo abbiamo preparato con ottimo rendimento, per azione di una molecola di zincoetile su due molecole di cloruro di stearile $CH_3 . (CH_2)_{16} . COCl$. Cristallizza dall'alcool in laminette splendenti, fusibili a 60-61°.

Gr. 0,1760 di sostanza diedero gr. 0,5161 di anidride corbonica e gr. 0,2175 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{40}O$
Carbonio	79,97	81,04
Idrogeno	13,73	13,51

È poco solubile a freddo in alcool; solubile invece negli ordinari selventi organici.

L' *etileptadecilchetossima* $CH_3 . CH_2 . C(NOH) . (CH_2)_{16} . CH_3$, preparata dal chetone con cloridrato di idrossilamina secondo il metodo di Auwers, cristallizza dall'alcool in aghi fusibili a 55,5-56°,5.

Gr. 0,2218 di sostanza fornirono cc. 9 di azoto ($H^0 = 744,0$, $t = 8^0$) ossia gr. 0,010250.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{41}NO$
Azoto	4,62	4,50

È poco solubile a freddo in alcool e negli eteri di petrolio, assai solubile in etere e in acetone.

Azione dell'acido nitroso. Operando come nel caso precedente si ebbe l'*isonitrosoetileptadecilchetone* $CH_3 . C(NOH) . CO . (CH_2)_{16} . CH_3$

che cristallizza dagli eteri di petrolio in aghi setacei, fusibili a 80-81°.

Gr. 0,2566 di sostanza diedero cc. 9,5 di azoto ($H_0 = 751,6$, $t = 8^0$), ossia gr. 0,011015.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{39}NO_2$
Azoto	4,34	4,30

È abbastanza solubile in alcool, benzina ed etere a freddo.

La sua costituzione fu dedotta, come nel caso precedente, dal trattamento con tetrossido di azoto, con che fornì dinitroetano che fu caratterizzato allo stato di sale potassico.

Gr. 0,2835 di sostanza diedero gr. 0,1549 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	24,49	24,68

Trattato con cloridrato di idrossilamina dà l'*acetilstearildiossima* $CH_3 . C(NOH) . C(NOH) . (CH_2)_{16} . CH_3$ la quale cristallizza dall'alcool in sottili aghi fusibili 120-121° ed è solubile negli ordinarii solventi organici, mentre negli eteri di petrolio è pressochè insolubile a freddo.

Gr. 0,2014 di sostanza diedero cc. 14,7 di azoto ($H_0=744,1$, $t=7^0$), ossia gr. 0,016855.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{40}N_2O_2$
Azoto	8,36	8,23

Azione dell'acido nitrico—Operando come pel chetone precedente, fra i prodotti volatili col vapor d'acqua si ebbe dinitroetano che si isolò e si caratterizzò allo stato di sale potassico.

Gr. 0,2108 di sostanza diedero gr. 0,1171 di solfato di potassio.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3KN_2O_4$
Potassio	24,90	24,68

La parte non votatile, assoggettata alla cristallizzazione frazionata dagli eteri di petrolio, fornisce piccola porzione di acido stearico, chetone inalterato che si riconobbe allo stato di ossima fusibile a 54-55°, e isonitrosoetileptadecilchetone fondente a 80-81°.

Gr. 0,2960 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto ($H_0 = 737,9$, $t = 9°$), ossia gr. 0,0131531.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{39}NO_2$
Azoto	4,44	4,30

Per confermare l'identità di questo isonitrosocbetone con quello ottenuto per azione dell'acido nitroso, lo abbiamo trasformato, mediante cloridrato di idrossilamina, in diossima la quale fonde precisàmente a 119-121°.

Torino. Laboratorio di Chimica Generale. Maggio 1899.

Sopra la determinazione dell'acido cloridrico nel contenuto gastrico;

del Dott. GIUSEPPE SIRINGO.

(Giunta il 12 giugno 1899).

All' acidità del succo gastrico, come è noto, è principalmente dovuto il suo potere digerente.

Il succo gastrico contiene principalmente acido cloridrico, ma la sua acidità totale è dovuta pure alla presenza di piccola quantità di acido lattico, di acidi organici volatili ed anche di sali acidi (p. es. H_2KPO_4), ed è di somma importanza, per il medico, il potere determinare, indipendentemente dell'acidità totale, la quantità precisa di acido cloridrico libero. L'acidità totale si determina colla soluzione decinormale di soda; in quanto all' acido cloridrico sono stati proposti diversi metodi fra cui quello di Cabn e Mering, di Leo, di Sjöquist, Winter ed Hayem, Martius e Lüttke e quello di

Hoffmann che è fondato sulla proprietà dell'acido cloridrico d'invertire lo zucchero di canna.

Nella clinica comunemente si dosa l'acido cloridrico col metodo di Mintz aggiungendo cioè a poco a poco ad una data quantità di contenuto gastrico della soda decinormale, per mezzo di una buretta graduata, e saggiando, ad ogni nuova aggiunta, col reattivo di Günzburg (soluz. alcool. di floroglucina e vanillina) per accertarsi della presenza di acido cloridrico.

Quando questa reazione non si riscontra più, allora si legge il numero dei cmc. di soda adoperata e si fa il calcolo riportando a mille.

Si continua poi, in presenza d'un indicatore, l'aggiunta della soda decinormale e si ha così l'acidità totale.

In un individuo, ammalato da circa tre anni con fatti d'ipercloridria (senso di acidità, dolori lievi, rigurgiti di acidi, torpore dello stomaco, deperimento generale con perdita di forze), si era trovato aumento di acido cloridrico, e fin dall'inizio della malattia si estraeva ogni mattina dallo stomaco, una quantità di liquido oscillante da uno a due litri, contenente in sospensione molti residui alimentari; negli ultimi tempi questo liquido si era ridotto giornalmente a circa c. c. 200, e contemporaneamente i residui alimentari erano quasi spariti, le forze ripristinate e l'appetito migliorato, tanto da poter mangiare e digerire un pasto abbondante costituito esclusivamente di albuminoidi.

Mi colpì però il fatto che, data questa miglioria, non solo il contenuto gastrico, dopo un pasto di prova, non forniva più eccesso di HCl, ma saggiato col reattivo di Günzburg non svelava tracce di HCl. E come se ciò fosse poco, aggiungendo prima del saggio sino a *cinque gocce* di una soluzione cloridrica al 0,9 $^0/_{00}$ in tal contenuto gastrico, veniva anche mascherata la sua presenza, ed il reattivo non ne svelava tracce, mentre il reattivo di Günzburg svela, come ho potuto constatare, la presenza di due sole gocce, della stessa soluzione cloridrica, in una quantità d'acqua uguale in volume a quella del contenuto gastrico adoperato.

Il contenuto gastrico però conservava la sua acidità, e senza che mi sia riuscito di constatare la presenza di acido butirrico, lattico o acetico, l'acidità totale era di circa 2,5 $^0/_{00}$.

Questi fatti e principalmente quello che nel contenuto gastrico

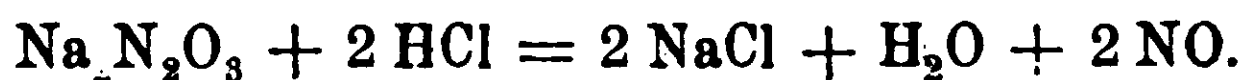
in esame, neanche dopo l'aggiunta di HCl, quest'acido si poteva constatare, provano chiaramente che il reattivo di Günzburg non è, in tutti i casi, adatto allo scopo pel quale finora è stato adoperato, e può, qualche volta, condurre a risultati erronei.

Senza, pel momento, discutere se questi risultati siano dovuti alla presenza, nel contenuto gastrico in casi speciali, di sostanze che combinandosi all'acido cloridrico non lo rendono più atto a dare la reazione di Günzbnrg o ad altra causa finora ignota, a me basta di potere concludere che manca finora un metodo semplice e sicuro, per determinare l'acido cloridrico nel contenuto gastrico.

Io credo di essere riuscito a colmare questa lacuna, ricorrendo all'impiego dei sali di nitroidrossilammina.

Ho prima di tutto constatato che:

1. L'acido cloridrico, anche diluitissimo, come in generale tutti gli altri acidi molto energici, decompone questi sali con immediato sviluppo della quantità quasi teorica di biossido d'azoto:

$$Na_2N_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + 2\,NO.$$

2. Gli acidi organici deboli (acetico, lattico etc.) in soluzioni diluitissimo, non hanno quasi azione sopra i sali della nitroidrossilammina.

2, Questi sali non vengono deccmposti da fosfati acidi (p. es. NaH_2PO_4).

Date queste proprietà, è chiaro che da una soluzione acida e molto diluita, quale sarebbe quella rapprresentata da un succo gastrico, per aggiunta di un sale della nitroidrossilammina, si dovrà sviluppare una quantità di NO proporzionole alla quantità di HCl libero.

Per le mie esperienze mi servo di una campanella graduata della capacità di circa 15-20 c. c.

In essa pongo 5 c. c. del contenuto gastrico, riempio poi con mercurio e capovolgo su un bagno pure di mercurio.

Introduco nella campanella un po' del sale nitroidrossilamminico, che per maggior commodità ho preparato di forma pillolare, e dopo pochi minuti leggo nella graduazione il numero dei c. c. di NO svoltosi.

L'operazione si eseguisce con rapidità, e quasi tutto si riduce alla lettura del volume del gas ottenuto.

Naturalmente il volume letto deve subire le note correzioni, e siccome il biossido d'azoto è un poco solubile nell'acqua, per le determinazioni esatte, è necessario tener conto anche della solubilità.

Mi propongo di redigere delle tavole per quosto correzioni.

Con questo metodo ho potuto constatare che nel contenuto gastrico dell'ammalato cui prima ho accennato, e che dava reazione negativa col reattivo di Günzburg, è contenuto circa l'1 $^0/_{00}$ di acido cloridrico; tale risultato è in perfetto accordo col fatto che un abbondante pasto, costituito quasi esclusivamente di albuminoidi, viene completamente digerito.

Mi propongo di continuare queste esperienze e di ricercare principalmente a quali altri acidi sia da attribuirsi la differenza fra l'acidità totale del contenuto gastrico e quella dovuta all'acido cloridrico.

9 Giugno 1899.

Sulla scissione dell'acido isosantonoso inattivo nei suoi componenti destro e levo, mediante la cinconina;

nota di A. ANDREOCCI e di P. ALESSANDRELLO.

(Giunta il 15 giugno 1899).

L'acido isosantonoso inattivo, $C_{15}H_{20}O_3$, cristallizzato in piccoli prismi fusibili tra 153-155^0, fu preparato la prima volta da S. Cannizzaro e G. Carnelutti [1], insieme al paradimetilnaftolo, riscaldando l'acido destrosantonoso con idrato baritico a 360^0; lo rinvennero anche nelle acque madri della cristallizzazione dell'acido destrosantonoso, proveniente dalla riduzione della santonina con fosforo rosso ed acido jodidrico che era stato usato più volte per la medesima operazione. Più tardi uno di noi [2] riottenne que-

[1] Gazz. Chim. Ital., vol. XII, pag. 400-401.

[2] A. Andreocci. Sui quattro acidi santonosi e sopra due nuove santonine. Atti della R. Accademia dei Lincei. Memorie della classe di Scienze Fisiche, serie 5ª, vol. 2°.

st'acido santonoso inattivo insieme al destro nella riduzione della santonina con cloruro stannoso in soluzione cloridrica, e, avendo ottenuto l'acido levosantonoso per riduzione della isodesmotroposantonina con acido acetico e polvere di zinco, potè dimostrare che l'acido isosantonoso inattivo di Cannizzaro e Carnelutti era un racemo, perchè poteva anche generarsi col miscuglio equimolecolare dei due acidi santonosi destro e levo, quindi fu distinto col nome di acido racemo santonoso.

Ora ci è sembrato che per la storia degli acidi santonosi potesse avere qualche interesse la scissione dell'acido isosantonoso nei suoi antipodi destro e levo con uno dei metodi generalmente usati per scindere i racemi.

Siccome gli acidi santonosi, forse perchè parenti ai naftoli, godono proprietà antisettiche, così non abbiamo pensato di scindere l'acido isosantonoso per opera del Penicillium Glaucum, ma per mezzo degli alcaloidi, preferendo d'incominciare le nostre esperienze colla cinconina, siccome uno dei meno costosi; ed essa ci è servita perfettamente allo scopo che ci eravamo prefissi. Ci siamo messi inoltre nelle condizioni come se l'acido levosantonoso fosse sconosciuto.

A tal fine abbiamo disciolto a b. m. nella più piccola quantità di alcool al 90 p. $^0/_0$, gr. 8,5 di acido isosantonoso inattivo, preparato da Cannizzaro e Carnelutti, con gr. 10,7 di cinconina; queste quantità corrispondono a $C_{15}H_{20}O_3$ (acido santonoso) ed a $C_{19}H_{22}N_2O$ (cinconina). Per raffreddamento dopo aggiunta di un cristallino di santonato di cinconina, preparato in precedenza coll'acido destrosantonoso [1], e per svaporamento spontaneo della soluzione alcoolica, ottenemmo tre frazioni di cristalli ed un residuo sciropposo e poi vischioso, che non volle cristallizzare, anche se ripreso più volte con un poco di alcool.

Le nostre ricerche si portarono subito nella prima frazione cristallizzata e poi sul residuo sciropposo. Per ripristinare l'acido santonoso da queste due porzioni abbiamo decomposto con un leg-

[1] Per ottenere questo sale abbiamo diluito con acqua calda la soluzione alcoolica bollente di quantità equimolecolari di acido destrosantonoso e di cinconina. Si è diluito la soluzione in modo che essa restasse limpida a caldo. Per raffreddamento si depose il sale di cinconina dell'acido destro in piccoli cristalli. Questo sale è solubile nell'alcool, poco nell'acqua e nell'etere, fonde verso 193° con leggiero imbrunimento.

giero eccesso di acido solforico diluito (1 a 20), e quindi abbiamo estratto con etere l'acido santonoso. La cinconina rimasta sciolta nella soluzione veniva precipitata con carbonato sodico.

La miscela di acidi santonosi proveniente dalla prima frazione cristallizzata, che pesava gr. 2,75, polverata e seccata a 100°, rammolliva a 153° e fondeva a 165° [1]. Il suo potere rotatorio specifico, determinato in alcool concentrato fu per $(\alpha)_D$ di + 48 [2]. Da ciò si deduce che nella prima frazione cristallizzata di sale di cinconina predomina la combinazione dell'acido destro. Infatti ricristallizzando la detta miscela di acidi sontonosi dall'alcool, si ebbero degli aghetti che rammollivano a 175°, fondevano fra 176° e 177°, ed avevano in soluzione alcoolica un potere rotatorio specifico per $(\alpha)_D$ di + 73 [3]. Questi aghetti ricristallizzati dall'alcool fondono tra 178-179°.

Così noi abbiamo potuto separare dall'acido isosantonoso inattivo l'acido destrosantonoso sufficientemente puro, e caratterizzarlo. Infatti l'acido destrosantonoso purissimo cristallizza in aghetti e fonde tra 179-180°; ed ha in alcool assoluto per $(\alpha)_D$ un potere rotatorio di + 74,8.

L'ultima porzione sciropposa ci fornì gr. 1,418 di una miscela di acidi santonosi; che rammolliva a 161° e fondeva a 167°. Il potere rotatorio di questa miscela sciolta in alcool fu trovato per $(\alpha)_D$ = a — 48 [4]. Da ciò si deduce che nella porzione sciropposa predomina la combinazione di cinconina coll'acido levo.

La miscela levogira di acidi santonosi così ottenuta ricristallizzata dall'alcool bollente, per raffreddamento ci fornì gr. 0,7 circa di acido levosantonoso cristallizzato in aghetti leggieri, fusibili a 178-179°, con un potere rotatorio specifico in alcool di — 74 [5]. Ricristallizzato ancora una volta dall'alcool, fonde esattamente a

[1] Il peso della miscela di acidi santonosi riottenuta dalla prima frazione fu di gr. 1 circa, e quello della cinconina gr. 1,4; da cui si deduce che il sale di cinconina cristallizzato risultava dalla combinazione di una molecola di cinconina con una di acido santonoso.

[2] Concentrazione della soluzione 2 p. %, lunghezza del tubo cm. 22, deviazione osservata per $(\alpha)_D$ gradi 2,1. Si è impiegato il polarimetro di Wild,; questa e le altre determinazioni sono state fatte presso a poco alla medesima temperatura oscillante da 17° a 20°.

[3] Concentrazione della soluzione 1,24 p. %, lunghezza del tubo cm. 22, deviazione osservata gr. 2.

[4] Concentrazione 5,67 p. %, lunghezza del tubo cm. 22, deviazione osservata gr. 5,96.

[5] Concentrazione 2,47 p. %, lunghezza del tubo cm. 22, deviazione osservata gradi 4.

179-180°. Da ciò si desume che dalla detta porzione sciropposa si può, colle poche operazioni descritte, ottenere l'acido levosantonoso puro; poichè l'acido levosantonoso purissimo fonde a 179-180°, ed ha un potere rotatorio specifico per $(\alpha)_D$ di — 74,4.

Come riconferma abbiamo anche voluto riottenere l'acido isosantonoso inattivo, che, come si disse, è un racemo, dall'acido levo proveniente dalla scissione col sale di cinconina, e l'acido destro preparato direttamente per riduzione della santonina. Infatti per cristallizzazione dall'alcool della miscela equimolecolare dei due ultimi detti acidi abbiamo ottenuto dei piccoli prismi duri aventi tutti i caratteri dell'acido racemo santonoso.

Più tardi abbiamo voluto preparare il sale di cinconina dell'acido levosantonoso col metodo già in nota indicato per il sale dell'acido destro. Non ci è riuscito di averlo cristallino, ma si è deposto, per evaporazione o per diluizione con acqua o con etere della soluzione alcoolica, sotto forma di una materia molle, vischiosa, che poi si è concretata in una massa dura, amorfa. Pare che il sale di cinconina dell'acido levo, con più difficoltà di quello dell'acido destro, passi dalla modificazione amorfa vischiosa a quella cristallina. Siccome nella modificazione amorfa questi sali sembrano essere un po' più solubili nei solventi, si spiegherebbe come il sale dell'acido levo si accumula di preferenza nell'ultimo residuo sciropposo, incristallizzabile.

Abbiamo anche voluto tentare la scissione dell'acido isosantonoso nei suoi antipodi, per saturazione parziale con cinconina. A tal fine abbiamo disciolto in alcool bollente gr. 2,46 di acido isosantonoso inattivo, con gr. 1,46 di cinconina, nei seguenti rapporti molecolari : $2\,C_{15}H_{20}O_3$ (acido santonoso) $+$ $C_{19}H_{22}N_2O$ (cinconina).

Quindi, diluita la soluzione alcoolica con circa venti volumi di etere, si ebbero, dopo tre giorni di riposo, dei cristalli abbastanza grossi, i quali tra 125-128° fondevano perdendo il solvente che tenevano incluso o combinato, e poi, dopo risolidificazione, fondevano a 192° con leggiero imbrunimento.

Il peso dei cristalli raccolti fu di gr. 0,853, e decomposti con acido solforico fornirono gr. 0,340 di una miscela di acidi santonosi. Tale miscela rammolliva a 168° e fondeva a 172-176°, aveva un potere rotatorio di circa $+$ 60°; e con una sola cristallizzazione

dall'alcool ci fornì dell'acido destrosantonoso purissimo, col punto di fusione a 179-180°.

La soluzione eterea abbandonata a sè va doponendo altri cristalli di sali di cinconina, e crediamo che nelle ultime frazioni riusciremo a separare l'acido levosantonoso. Intanto possiamo arguire che colla saturazione parziale si arriva, per lo meno, ad avere una separazione più netta per l'acido destro.

Conchiudiamo infine, che per mezzo della cinconina si può facilmente scindere l'acido isosantonoso inattivo nei suoi antipodi levo e destro.

Tale scissione rappresenta il primo tentativo riuscito per la decomposizione nei rispettivi antipodi, di una modificazione inattiva appartenente al gruppo della santonina.

A noi questa scissione ci servirà di guida per tentare quella, se è possibile, dell'acido desmotroposantonoso levogiro per mezzo della cinconina o di altri alcaloidi; colla speranza di potere stabilire se quest'acido desmotroposantonoso [1] è uno dei quattro isomeri attivi previsti dalla teoria, oppure un racemo parziale perciò scindibile.

Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Catania. Maggio 1899.

Azione dell'anidride solforosa sui solfati metallici e specialmente sopra il solfato ferrico;

nota di U. ANTONY ed E. MANASSE.

(*Giunta il 29 maggio 1899*).

In una precedente nota i Dott. Antony e Lucchesi riferirono sopra l'azione esercitata dall'anidride solforosa sul solfato di rutenio, per la quale, in determinate condizioni, si origina un prodotto che, per la sua composizione e per le proprietà sue, conviene considerare come ditionato rutenoso [2]. Abbiamo creduto degno d'interesse il ricercare se anche pei solfati di altri metalli, oltre

[1] A. Andreocci. Memoria sopra citata.

[2] Gazzetta Chimica, XXVI, (1896), I, 293.

quelli del gruppo del platino, ha luogo la stessa reazione: e qui riferiamo sui tentativi fatti, sui resultati ottenuti.

Abbiamo sperimentato dapprima, coi solfati manganoso, ferroso, di nichel e di cobalto, facendo agire sulle loro soluzioni variamente concentrate, l'anidride solforosa in condizioni diverse e di temperatura e di pressione. Nessuno di detti solfati ebbe a subire modificazione alcuna: parrebbe quindi che l'azione dell'anidride solforosa conducente a ditionato non si esercitasse, almeno nelle nostre condizioni d'esperienza, sui solfati del tipo $\overset{II}{M}SO^4$. Sperimentammo allora sopra il solfato ferrico in soluzione al 2 $^0/_0$, tale cioè che in essa la decomposizione idrolitica che subisce il solfato ferrico, fosse appena iniziata [1] e potemmo riconoscere che si formava realmente del ditionato ferroso in quantità varia a seconda delle condizioni di esperimento. Ci accertammo del resultato nel modo seguente:

Tolto il liquido all'azione dell'anidride solforosa, vi facemmo gorgogliare, a freddo, una rapida corrente di anidride carbonica fino a totale eliminazione dell'anidride solforosa disciolta, del che ci assicurammo facendo passare di tanto in tanto il gas attraverso una soluzione d'idrato potassico con salda d'amido. Aggiungemmo poi soluzione d'idrato baritico fino a reazione alcalina: l'idrato baritico determinava la separazione dei residui alogenici SO^4 e SO^3 e insieme la precipitazione d'idrato ferroso: filtrammo. Nel liquido eliminammo ora l'eccesso d'idrato baritico a mezzo di anidride carbonica e, per evitare la formazione di carbonato baritico acido, aggiungemmo dapprima qualche po' di fenolftaleina, facendo poi agire l'anidride carbonica fino a che il color rosso scomparve; a tal punto versammo ancora a goccia a goccia soluzione diluitissima d'idrato baritico fino a ricomparsa del colore dell'indicatore, poi filtrammo.

Per tal modo eravamo certi che carbonato baritico acido non poteva rimanere in soluzione, mentre il leggero eccesso d'idrato baritico non dava imbarazzo alcuno perchè, per poco che rimanesse il liquido in contatto d'aria, essa passava a carbonato e il colore scompariva.

Quest'artifizio era necessario per impedire che, in soluzione ri-

[1] U. Antony e G. Gigli. Gazz. Chim., XXVIII, (1898) II, 139.

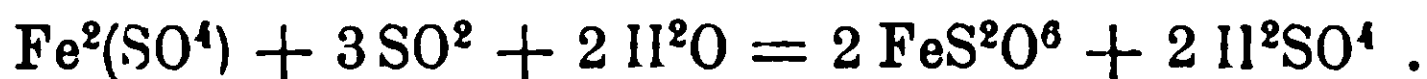
manesse altro sale baritico oltre il ditionato, non volendo, d'altra parte, decomporre il carbonato acido mediante l'ebollizione durante la quale poteva anche scomporsi il ditionato. Al liquido filtrato aggiungemmo ora permanganato potassico puro a persistenza, a caldo, del suo colore, poi acido cloroidrico fino a decolorazione. Ottenemmo così un precipitato di solfato baritico e, separato questo, riconoscemmo nel liquido la presenza di acido solforico libero. Queste reazioni ci dettero la prova decisiva che l'anidride solforosa agendo sopra il solfato ferrico, aveva costituito un residuo alogenico contenente due atomi di solfo, perchè solo un siffatto residuo, costituendo sale baritico, poteva, con l'ossidazione, dare solfato baritico e, in una, acido solforico.

Tale residuo però oltre che dell'acido ditionico S^2O^5 poteva esserlo dell'acido pirosolforoso S^2O^5: a risolvere tal dubbio operammo, nel modo seguente: ottenuto, in altra esperienza, il sale baritico, ne evaporammo la soluzione nel vuoto, su calce, alla temperatura ordinaria; il residuo fu scaldato in lenta corrente di azoto; avemmo così solfato baritico e anidride solforosa, i prodotti di decomposizione, cioè, di un ditionato, ma nessuna eliminazione di solfo che pur non avrebbe potuto mancare ove si fosse trattato di un pirosolfito.

Ci accingemmo allora a ricercare in qual proporzione si formasse questo ditionato e come su di essa influissero le diverse condizioni di esperimento: riconoscemmo subito che la diluizione della soluzione di solfato ferrico ben poco influisce sulla reazione; poca influenza del pari vi ha la pressione alla quale si faccia agire l'anidride solforosa; noi operammo, nelle prove che seguono, ad una pressione di 30 centim. di mercurio, la più conveniente perchè la reazione si effettui nel volgere di poche ore (6 a 7) sperimentando su 200 cmc. di soluzione al 2 $^0/_0$. La temperatura, invece, ha influenza e grande sul quantitativo di ditionato ottenuto, com'era a prevedersi.

Nel quadro che segue sono consegnati i risultati di una serie di esperienze; in esso il quantitativo di ditionato ferroso fu calcolato in base alla quantità totale di solfato baritico ottenuto dopo completa ossidazione, compiuta la quale aggiungevamo direttamente del cloruro baritico fino a totale precipitazione del solfato. Nella colonna 1ª del quadro sono segnate le temperature di esperienza;

nella 2ª colonna quanto si è ottenuto, in ciascuna prova, di solfato baritico; nella 3ª il ditionato ferroso a questo corrispondente; nella 4ª quanto per cento si è ottenuto di ditionato di fronte alla quantità teorica per la totale trasformazione del solfato ferrico a ditionato ferroso in base all'equazione

$$Fe^2(SO^4) + 3\,SO^2 + 2\,H^2O = 2\,FeS^2O^6 + 2\,H^2SO^4\ .$$

Nella 5ª colonna, infine, quanto si sarebbe potuto ottenere se la reazione conducente a ditionato ferroso avesse proceduto in proporzione inversa all'aumento di temperatura, partendo dalla quantità massima, 80 % avuta a 0° per discendere al resultato negativo a 95°. E ciò perchè si possa a colpo d'occhio rilevare l'andamento e le fasi della reazione.

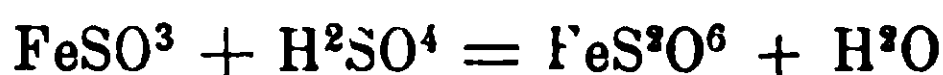
I.	II.	III.	IV.	V.
0°	7,441	3,45	80	80
10	4,853	2,25	52,3	71,6
25	3,732	1,73	40,3	59
40	3,559	1,65	38,4	46,4
50	3,385	1,57	36,6	38
65	2,502	1,16	27	25,4
75	1,855	0,86	20,1	17
85	0,841	0,39	9,2	8,6
95	0,	—	—	—

Nella esperienza a 0°, appena l'anidride solforosa venne in contatto della soluzione, questa prese il colore rosso-intenso del solfito ferrico, colore che poi lentamente scomparve fino a rimanere il liquido del tutto scolorito, a 10° la colorazione rossa fu molto meno

intensa e ben presto scomparve; a 25° e oltre il liquido andò, invece, lentamente scolorandosi. Ora, come rileviamo dal quadro è appunto a 0°, e cioè nella condizione di temperatura per la quale la colorazione rossa è più intensa, che si ha formazione della massima quantità di ditionato: parrebbe dunque che la reazione conducente a ditionato dipendesse da che può prima formarsi il solfito, ferrico. Questo, infatti, è in perfetta armonia con l'osservazione di A. Gelis [1], il quale ottenne con facilità il ditionato ferroso facendo agire l'anidride solforosa sopra l'idrato ferrico sospeso in acqua: egli pure osservò la formazione di solfito ferrico che, lasciato a sè in vaso chiuso, spontaneamente si scompose a dare ditionato e solfito ferroso:

$$Fe^2(SO^3)^3 = Fe^2S^2O^6 + FeSO^3.$$

Lo stesso avverrà, dunque, anche nelle nostre condizioni di esperimento: ma a questa reazione necessariamente deve aggiungersene un'altra se noi giungiamo ad ottenere l'80 % della quantità teorica di ditionato; vale a dire che anche il solfito ferroso potrà passare a ditionato reagendo direttamente con acido solforico a dare ditionato ed acqua:

$$FeSO^3 + H^2SO^4 = FeS^2O^6 + H^2O$$

oppure a dare solfato ferroso che nell'atto stesso della sua formazione potrà annettersi gli elementi dell'anidride solforosa formando così il ditionato. E diciamo: nell'atto stesso della sua formazione, perchè, come abbiamo già fatto osservare, di per sè il solfato ferroso, nello nostre condizioni di esperienza almeno, non è capace di dare questa reazione.

Però, siccome abbiamo pur sempre formazione di ditionato anche in condizioni nelle quali non si avverte la produzione del solfito ferrico è evidente che il ditionato stesso potrà formarsi per qualche altra reazione, e cioè, o dal solfito ferroso, che passa direttamente a ditionato reagendo con acido solforico, o dal solfato ferroso nel-

[1] Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1862, pag. 388.

l'atto della sua formazione, senza che necessariamente debba aversi prima il solfito ferrico. Ora è chiaro che quando, tutt'è tre queste reazioni, per le condizioni d'esperimento, potranno aver luogo, sarà massima la produzione del ditionato: a mano a mano che per l'aumentata temperatura una di esse verrà a mancare si avrà una diminuzione nel quantitativo di ditionato ottenuto. Diminuzione che non procederà in proporzione inversa all'aumento di temperatura, ma sibbene saltuariamente: ed infatti a 10°, quando cioè è minima la produzione del solfito non si ha che il 52 $^0/_0$ del ditionato in luogo del 7 $^0/_0$ possibile; e a 25° il 40 $^0/_0$ in luogo del 59. Alla temperatura di 50° e oltre, tale diminuzione invece si fa regolare ed otteniamo, per ogni grado cui abbiamo sperimentato, pressochè la quantità di ditionato calcolata come abbiamo detto e come è registrato nella colonna V. Alle temperature di 50° e oltre, dunque, i risultati della reazione sono inversamente proporzionali agli aumenti di temperatura; e ciò è razionale. A queste temperature infatti, qualunque sia la reazione conducente a ditionato, interviene un altro coefficiente: la instabilità dei ditionati dei metalli pesanti in soluzione acquosa; instabilità che va crescendo con la temperatura e che a temperature prossime a quella dell'ebullizione determina la totale scomposizione: ed infatti a 95° la formazione del ditionato è nulla.

Le considerazioni ora esposte e le conclusioni che ci è parso ragionevole ritrarne, acquisterebbero maggior valore ove, per via sperimentale, potessimo confermare la possibilità della reazione per la quale il solfito ferroso può, direttamente o meno, reagire con acido solforico a dare il ditionato. Non appena ne avremo l'opportunità inizieremo le esperienze necessarie, sull'esito delle quali a suo tempo riferiremo.

Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

Sul citrato di calcio e sua analisi

di A. SOLDAINI ed E. BERTÈ.

(*Giunta il 4 luglio 1899*)

Il citrato di calcio, prodotto industriale assai interessante per la Sicilia, dove le Fabbriche vanno aumentando, contenendo da 64-70,50 % di acido citrico cristallizzabile è per la esportazione assai più conveniente dell'agro cotto di limone di cui litri 500 equivalgono a circa Kg.[1] 300 del detto citrato a titolo di 64 % di acido. Questo citrato si vendeva qualche mese fa (giugno 98) sulla piazza di Londra a lire 89-90 per quintale. I limoni si lavorano assai razionalmente: circa 10000 limoni, corrispondenti a Kg.[i] 1000, danno Kg.[i] 3,700 circa di essenza e 400 litri di agro che può produrre Kg.[i] 30-31 di citrato di calcio. Rimane un residuo di scorze e polpe che ascende a poco più di 500 Kg.[i] e serve per alimento del bestiame. Il succo dei limoni dessecato, in tini convenienti riscaldati a vapore, si neutralizza con latte di calce, si raccoglie il precipitato con filtri pressa, si secca in camere riscaldate, si imbotta e si pone così in pezzi in commercio. Necessita che la calce non contenga magnesia e per avere un prodotto più ricco in acido citrico ed anche più bianco è utile adoprare carbonato di calcio finamente macinato. Ordinariamente il prodotto commerciale ha 64-66 % d'acido citrico (P. M. 210) ed è in pezzi grigio-giallognoli ma se ne trova anche con 70,55 % di acido citrico (fr.[i] Di Mauro a Carubba presso Giarre).

Anche a Messina diversi industriali (Nasce Avelaine, fr.[i] De-Pasquale ecc.) preparano quantità rilevanti di citrato di calcio ed il Nasce Avelaine anche una certa quantità di acido citrico. Interessa eseguire la preparazione sempre nelle stesse condizioni per avere un prodotto egualmente pesante.

Questo prodotto si sostituirà completamente all'agro concentrato ed è da augurarsi che una buona volta ardimentosi industriali, a somiglianza di Nasce Avelaine, si dieno a preparare su vasta scala l'acido citrico di cui siamo tuttora tributarî dell'Inghilterra.

Noi auguriamo buona fortuna al progetto grandioso della Società agrumaria per iniziativa del tanto benemerito Comm. I. Florio [1].

L' analisi del citrato di calcio di cui l'acido citrico può variare dunque dal 64 al 70 % (P. M. 210) provoca spesso contestazioni per motivo che gli analisti non concordarono ancora fra loro *un metodo unico.* Interessa non solo stabilire la base cui riferire i risultati ma anche esattamente nelle modalità il metodo analitico da seguire se vogliansi evitare quelle differenze che ascendono anche a 2 % di acido citrico fra i diversi analisti.

Queste differenze ledono talvolta gravi interessi e portano discredito alle analiti e possono servire ai più scaltri per illeciti guadagni come avvenni una volta per l'analisi dei tartari. Perfettamente inutile l'agitazione fatta per riferire i risultati alla base *201* (peso molecolare dell'acido citrico con $^1/_2$ molecola di acqua), oppure a *210* (con una molecola di acqua) se non avesse avuto il risultato buono che si convenne generalmente di adottare la base *201* tutte le volte che non si richiede il calcolo relativamente alla base *210.* Del resto ciascuno può facilmente calcolarsi da sè ciò che diverrebbe una quantità di acido citrico a *201* se si vuole calcolare alla base *210.* Appunto al tempo di questa oziosa discussione la Casa inglese Hogstov e Moore, monopolizzatrice a Messina anche di queste analisi, fece una curiosa circolare parlando di una certa sottrazione di " *acido organico* " dal risultato calcolato alla base di *210* ricadendo così quasi nello stesso numero come se calcolasse in base *201.* Nessuno potè avere spiegazioni esaurienti su ciò che intendevano per " acido organico " ma è da ritenersi che probabilmente si riferissero all' acido tartarico. Siccome i più volevano calcolato il risultato analitico iu base a *210*, gli analisti nominati forse volevano calcolarlo, nello interesse dei loro connazionali, in base a *201*, così per accomodare tutto trovarono forse opportuno fare quella ingiustificata sottrazione. Quanto alla attendibilità di questo " acido organico ", ammesso pure, come è assai probabile, che nei limoni siavi acido tartarico, potrebbe benissimo inquinare il citrato data la solubilità maggiore del tartarato di calcio nell'*acqua bollente* doveva da questa essere apportato senza perciò aumentare il peso del citrato e rendendo così

[1] Vedi progetto presso il sig. Avv. Perrone Paladini a Palermo.

non abbastanza giustificata la sottrazione accennata per motivo della pretesa presenza di quello " acido organico ". Più di questa questione che potrebbe forse interessare il lato scientifico, importava l'altra di fissare " un metodo unico di analisi " con i più minuti dettagli e che fosse facile ed esatto. Dei due metodi conosciuti che per chiarezza maggiore chiameremo " *metodo alla calce* " e " *metodo al piombo* " praticamente senza dubbio era preferibile il primo. Infatti esso consiste nel separare dal citrato commerciale tutto il citrato di calcio chimicamente puro $[(C_6H_5O_7)_2 Ca_3 + 4 H_2O]$ e l'altro metodo consiste nel separarlo invece come citrato *di piombo puro*, da cui poi si libera l'acido con gas solfidrico e dopo eliminato dal filtrato l' eccesso del reattivo se ne titola l' acidità sottraendo poi quella dipendente da acido solforico eventualmente formatosi.

Ora i due metodi da noi scrupolosamente eseguiti, portarono, su gli stessi campioni di citrato di calcio commerciale ed anche citrato di calcio *chimicamente puro*, a risultati alquanto diversi, le differenze oscillando fra gr. 0,50 a gr. 1,00 per cento di acido citrico cristallizzabile. Sebbene queste differenze, anche tenuto conto che si trovavano dallo stesso operatore nelle identiche condizioni di esecuzione, non sieno abbastanza grandi, potrebbero ascendere a quantità niente affatto trascurabili fra diversi analisti. interessava perciò conoscere quale dei due metodi si avvicinasse di più al calcolato di acido citrico e tenuto conto della necessità pratica quale fosse preferibile. Il *citrato di calcio puro*, già preparato con acido citrico e cloruro di calcio puro, seccato in stufa ad acqua, era una polvere leggera, bianchissima, perfettamente neutra alle carte reattive ed alla fenolftaleina (è inutile dire che il citrato commerciale è sempre più o meno alcalino). Essendoci capitato di fare delle analisi di questo citrato ad intervalli più o meno lunghi si trovavano delle differenze tali da dovere ritenere che, come avviene in generale pei sali di calcio, anche il citrato secco fosse non poco igroscopico. Infatti del citrato di calcio puro apparentemente ben secco tenuto fra carta bibula perdeva di peso in stufa ad acqua e dopo aumentava di nuovo il suo peso lasciata all'aria. A più forte ragione doveva cambiare di peso il citrato commerciale: infatti gr. 1,0810 del medesimo, in un pesa filtri tarato, perdette iu stufa ad acqua gr. 0,0655 (ossia 6,05 %) riducendosi

perciò a gr. 1,0155 che lasciato all' aria, dopo tolto il coperchio del pesa filtri, aumentava in $^1/_2$ ora di gr. 0,0060 ed in 6 ore di gr. 0,0350, ritornando dopo 22 ore al suo peso primitivo (gr. 1,0800). Lasciato a sè qualche mese non cambiava sensibilmente di peso. Ciò potrebbe avere qualche interesse in rapporto alla disseccazione del citrato nelle stufe, al modo di prelevamento e di preparazione del campione per l' analisi, alle condizioni delle botti ove si conserva e spedisce ecc. Forse tutto ciò può servire a rendersi meglio conto di notevoli differenze nelle percentuali di acido citrico trovato qualche volta da analisti diversi in tempi diversi. A parte la variabilità eventuale di quest'acqua igroscopica la cui influenza si elimina facilmente adottando per sistema di seccare in stufa ad acqua, la nostra attenzione si fissò pure a meglio precisare le temperature a cui il citrato di calcio perde le sue 4 molecole di acqua di combinazione, al modo di lavaggio più conveniente data la sua solubilità, non trascurabile in analisi, nell'acqua anche bollente. Se nei dettagli della esecuzione dell'analisi non si tiene conto di tutte queste cause di errore l'inesattezza dei risultati può ascendere anche a 3-4 $^0/_0$.

Una causa grave di errore è la indicazione di sciogliere il citrato di calcio commerciale in acido acetico avendo constatato in non pochi casi che, sebbene si insistesse nel riscaldamento, forse a causa di una eccessiva disseccazione, la soluzione del citrato non era completa e quindi errore grandissimo in meno.

Le analisi che qui sotto riportiamo giustificano pienamente le nostre osservazioni e chiariscono meglio il metodo di analisi da seguire esattamente.

I. Gr. 0,5110 di citrato di calcio *puro* perdettero nel vuoto su acido solforico gr. 0,0340 riducendosi a gr. 0,4770 di sostanza che non perdeva peso in stufa ad acqua: così seccato, alle temperature seguenti perdette:

Gr. 0,0280 a t. 115-125^0
„ 0,0330 „ „ 165-185^0

0,0610 perdita totale a 185^0.

Trasformato in solfato di calcio con le regole note il citrato

precedente dette gr. 0,3400 $CaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,3499-0,3500 di acido citrico cristallizzabile (P. M. 210).

Da cui si ha che gr. 0,4770 dettero :

	a t. 115-118°		a t. 175-185°
per $^0/_0$ gr.	5,84		12,79
Ac. citrico cristallizz. „	—	73,52	—

Calcolato per $[(C_6H_5O_7)_2 Ca_3 + 4 H_2O]$ che perda :

	2 H_2O a t. 125°		4 H_2O a t. 185°
perdita gr.	6,31		12,63
Ac. citrico cristallizz. „	—	73,57	—

Si rileva che pochissimo sopra a t. 100° comincia già a perdere acqua e sembra anche che a t. 100° già cominci per prolungato riscaldamento a perderne perchè la perdita accennata di gr. 0,0320 divenne gr. 0,0350,

II. Gr. 0,576 sostanza seccata a t. 100° perdettero a t. 115° gr. 0,300.

III. Gr. 0,476 sostanza seccata a t. 100° perdettero a t. 115-125° gr. 0,0280;

e perciò :

	trovato			calcolato $[(C_6H_5O_7)_2 Ca_3 + 4 H_2O]$ per 2 H_2O
	I.	II.	III.	
H_2O $^0/_0$ gr.	5,84	5,20	5,88	6,51
Ac. citrico crist. „	—	—	78,12	78,68

Si può ritenere dunque che fra t. 100-130° il citrato di calcio perda *due molecole* di acqua mentre le altre due molecole non se ne vanno che a t. 175-185° come venne confermato dalle analisi seguenti :

I. Gr. 0,448 sostanza secc. a 125° perdettero t. 175-185° g. 0,0320;

e perciò :

	trovato	calcolato per $[(C_6H_5O_7)_2Ca_3\ 2\ H_2O]$
Perdita a t. 125° gr.	7,14 %	6,74 %

La sostanza così seccata (anidra) dette gr. . . . di $CaSO_4$ corrispondenti a gr. . . . di acido citrico cristallizzabile;

e perciò:

	trovato	calc. per $(C_6H_5O_7)_2Ca_3$
Ac. citrico cristallizzabile gr.	84,13	84,18

II. Gr. 0,5760 sostanza seccata a t. 100° perdettero a t. 180° gr. 0,0700.

III. Gr. 1,6770 sostanza seccata a t. 100° perdettero a t. 185° gr. 0,2155 e dettero poi gr. 1,154 $CaSO_4$.

		trovato		calcolato per $[(C_6H_5O_7)_2Ca_3+4\ H_2O)$
		I.	II.	
Perdita a 180°	gr.	12,15	—	12,63
„ a 185°	„	—	12,85	12,63
Ac. citrico cristall.	„	—	71,78	71,42

Le analisi seguenti vennero fatte sul citrato del vasetto lasciato però aperto per molto tempo all'aria ed eccone i risultati:

I. Gr. 0,2725 sostanza perdettero a t. 100° gr. 0,0130 e dettero gr. 0,1850 $CaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,1902 di acido citrico (210).

II. Gr. 0,3660 sostanza perdettero a t. 100° gr. 0,0174 e dettero gr. 0,2490 di $CaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,2563 di acido citrico (210).

III. Gr. 0,7420 sostanza perdettero a t. 100° gr. 0,0350 e dettero gr. 0,504 di $CaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,5189 di acido citrico cristallizzabile (210).

IV. Gr. 0,7155 sostanza seccata a t. 100° dettero gr. 0,5145 di $CaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,5296 di acido citrico cristallizzabile (210).

		trovato				calcolato per $[(C_6H_5O_7)_2Ca_3+4H_2O]$
		I.	II.	III.	IV.	
Perdita a t. 100°	gr.	4,77	4,75	4,71	—	
Ac. citrico crist.(210)	„	73,30	73,52	73,38	74,02	73,57

Dunque il citrato di calcio puro, seccato in stufa ad acqua ha 4 molecole di acqua ma all'aria è igroscopico ed aumenta di peso: basta lasciarlo nel vuoto su acido solforico perchè riperda l'acqua che prese all'aria.

Allora spiegammo come il detto citrato di calcio *puro* seccato fra carta all'aria avesse perduto a t. 180° una quantità di acqua corrispondente al calcolato per quasi cinque molecole. Ora siccome il citrato di calcio *industriale* contiene in media circa 90 per cento di citrato calcico *puro* e siccome talvolta è anche *più igroscopico del puro*, interessa, ad evitare discordanze nell'analisi, che venga seccato almeno nel vuoto su acido solforico. Ciò venne pnre a spiegarci come il sig. Thecmacher di Londra abbia trovato talvolta, almeno per quello che risulta da alcuni certificati di analisi, anche *due* o *tre* per cento di più di acido citrico di confronto all'analisi dei signeri Ogston e Moore ed in generale, per quello che ci riferiscono, trovò sempre qualcosa di più, sebbene questo non dimostri in modo assoluto l'abitudine che Egli abbia di seccare il prodotto prima di analizzarlo come, secondo noi, dovrebbe farsi per eliminare una delle cause non ultima delle discordanze analitiche. Inutile poi dire della importanza del " prelevamento del campione „ rappresentante la media composizione della partita in grande e quanto fosse buona la pratica di preparare un campione di *qualche chilogrammo finissimamente macinato e setacciato*, da cui poi si preleverebbero i diversi campioni per le analisi che dovrebbero conservarsi in vasi chiusi. Lo analista poi rimacinerà di nuovo tutto il campione ricevuto, lo passerà tutto da un setaccio ancora più fino prelevandone poi 5-6 gr. per le analisi. Ebbene sarebbe che si accennasse sul risultato analitico la quantità di acqua igroscopica e che si indicasse l'acido citrico cristallizzabile trovato sia con la base 201 come con la base 210 senza parlare più della deplorevole confusione portata dalle continue innovazioni di certi chimici inglesi. Assolutamente necessario è poi lo stabilire se deb-

basi usare il " metodo alla calce " oppure il " metodo al piombo " e se un risultato fu dato col secondo metodo si dovrà toglierci in media $^1/_2$ gr. per cento se vuolsi confrontare col risultato del metodo alla calce. Per ricerche di controllo, in caso di contestazioni, si preferirà seguire il metodo del piombo, ma d'ordinario si seguirà il metodo alla calce perchè più sbrigativo e sufficientemente esatto quando però si seguano esattamente le modalità che daremo e principalmente si prenda sempre la stessa quantità di sostanza (1 grammo) e si faccia il lavaggio con lo stesso volume di acqua bollente ed in modo che l'ultime gocce di liquido filtrato non dia o dia *appena* sensibilmente la reazione alla fenolftaleina. Operando bene si riesce a questo risultato con 52-55 cc. di acqua. Del resto il metodo è suscettibile di modificazioni che ciascuno può farsi a modo suo. Quando però non si tenga conto del volume di acqua impiegata pel lavaggio s'incorre, come è naturale, in errori gravi: infatti del citrato di calcio della fabbrica *Pulejo* lavato con la quantità di acqua che occorse (non tenendo un metodo sistematico di lavaggio) per non aver più reazione alla fenolftaleina dotte questi risultati, *prendendone quantità diverse*, cioè:

I. Gr. 1,1840 sostanza dette gr. 0,7788 di $CaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,8017 di acido citrico (210).

II. Gr. 0,8174 sostanza dette gr. 0,5200 di $CaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,5353;

e perciò:

	trovato		analisi Ogston
	I.	II.	
Acido citrico gr.	67,71	65,48	65,40

La sostanza fu pesata allo stesso tempo e l'esecuzione fu identica e così l'acqua filtrata fu la stessa (cc. 50). Relativamente alla quantità di sostanza della analisi N. II fu impiegata perciò maggiore acqua, lavaggio compreso. Da ciò risulta evidente la necessità di determinare il volume di acqua pel lavaggio. Aggiungeremo che il dosamento della calce in solfato è abbastanza delicato e noioso nel caso speciale e perciò consigliamo la trasformazione del citrato addirittura in calce caustica e per semplicità di calcolo

si prenderà sempre 1 gr. di sostanza, cui si pesa in una Erlemmeyer operando con ogni cura la soluzione ecc. Abbiamo stabilito di operare precisamente così: *gr. 1 di sostanza finissimamente polverizzata*, stemperata nella *Erlemmeyer* in 10 cc. di acqua si scalda e si aggiungono una ventina di gocce di acido cloridrico (A.ª = 1,18) fiuo a dissoluzione, poi si neutralizza, dopo raffreddamento, in presenza di fenolftaleina, con idrato sodico (circa cc. 20 di $NaOH \frac{N}{2}$) fino a marcata alcalinità, poi si aggiungono circa 3 cc. di acido acetico. Si filtra e si lava fino a che non è più acido alla carta del tornasole. Si evapora il filtrato tutto in capsula di porcellana al bagno maria fino a secco, si riprende con 15-20 cc. di acqua bollente, si stempera bene la massa secca e si filtra per imbuto a caldo in un filtro di 9 cm. che non dà quasi ceneri, lavando poi con circa 55 cc. di acqua sistematicamente per avere le ultime gocce di filtrato incolore o quasi. Dopo seccato si incenera nel modo usuale e si calcina forte per 10 minuti secondo le regole indicate dal Fresenius. Seguendo il metodo nei suoi dettagli anche analizzatori diversi pervengono a risultati concordanti e so venisse generalmente seguito si eviterebbero molte contestazioui.

Questo metodo esclude anche l'errore che potrebbe derivare dalle falsificazioni del citrato con ossalato di calcio e permette di riconoscere anche l'eventuale falsificazione con fosfato calcico.

Per togliere poi ogni altra ulteriore oziosa questione di calcolo sulla base 201 oppure 210 sarebbe ben fatto e molto razionale calcolare il risultato analitico in " acido citrico anidro „ cioè, per conservare lo stesso linguaggio commerciale, alla " base 192 „ perchè tanto è il peso molecolare dell'acido citrico anidre ($C_6H_8O_7$).

30 Aprile 1899. Laboratorio di analisi Dott. Bertè, Messina, Via S. Martino 15.

Sopra la forza elettromotrice di alcuni sistemi di pile a concentrazione e di pile rame-zinco con solventi organici;

nota preliminare di ROBERTO SALVADORI.

(Giunta l'11 maggio 1899).

Riferisco alcuni dati sperimentali di forza elettromotrice fino dall'anno scorso ottenuti con diversi sistemi di pile a concentrazione ad elettrodi di zinco, e con alcune pile rame-zinco adoperando invece dell'acqua alcuni dei solventi organici più usati. Quantunque non siano che esperienze preliminari e incomplete pure credo opportuno di comunicarle egualmente poichè vedo che già si annunziano come prossimi lavori sistematici su questo argomento; è inutile che io dica che non intendo affatto con ciò riservarmi questo campo di ricerche e sarò anzi contento se anche altri ci lavoreranno.

Non credo di dover stabilire per ora delle considerazioni sui risultati ottenuti, sembrandomi troppo presto e azzardato ed aspettando di farlo quando su questo argomento, del quale adesso mi occupo, avrò raccolto un maggior numero di dati sperimentali. Così pure mi astengo dal riferire la letteratura, veramente non molto estesa, su questo argomento.

Determinai col metodo della compensazione, con un galvanometro a specchio, la forza elettromotrice che si stabilisce con una pila rame-zinco e acido cloridrico secco sciolto rispettivamente nell'etere, nel benzolo, nell'acetone; ma mentre in questi casi l'attacco dello zinco è fortissimo, come si può rilevare da una abbondante quantità di idrogeno che si sviluppa, non si ha invece nessuna corrente elettrica, nessuna forza elettromotrice, eccettuato qualche piccola cosa per l'acetone.

Ripetei l'esperienze con l'acqua, alcool metilico, e etilico; in questo caso si determina una certa forza elettromotrice che aumenta dall'alcool etilico all'acqua, mentre l'attacco dello zinco aumenta dall'acqua all'alcool etilico.

Adoperai due soluzioni diversamente concentrate di acido cloridrico, una decimo, e una ventesimo normale, e due soluzioni pure diversamente concentrate di acido.

Le forze elettromotrici ottenute sono nel seguente specchietto riepilogate; esse rappresentano la media di più osservazioni per ogni soluzione variando le resistenze che si interpongono:

Solventi	Acido cloridrico		Acido tricloroacetico	
	Concentrazione	Forza elettromotrice	Concentrazione gr. in 100 di sol.	Forza elettromotrice
Acqua.	—	—	6,65	0,830
	N/20	0,838	1,50	0,765
Alcool metilico. .	N/10	0,633	6,31	0,811
	N/20	0,608	1,12	0,877
" etilico . .	N/10	0,537	4,29	0,771
	N/20	0,605	1,07	0,735
Acetone	N/10	0,409	5,90	5,573
	N/20	0,410	0,95	0,495 (1) 0,529 (2)
Benzolo	N/10	—	—	—
	N/20	—	—	—
Etere . , . . .	N/10	—	—	—
	N/20	—	—	—

Nell'altro specchietto appresso riporto le forze elettromotrici di alcune pile a concentrazione, fatte con soluzioni etiliche, metiliche, acquose di cloruro potassico. Gli elettrodi erano costituiti da due bastoncini di zinco.

(1) Subito.

(2) Dopo un minuto che gli elettrodi erano immersi.

Pile a concentrazione	Forza elettromotrice
Acqua-alcool metilico	0,0644 [1] 0,0486 [2]
Soluzione acquosa di K Cl 2,86 % . . . . . . „ metilica „ 1,43 %	0,0939
„ acquosa e metilica egualmeate concentrata 1,43 %	0,0939
Acqua-alcool etilico. . . , ...	0,0085
Acqua sola . . . . Soluzione etilica di K Cl al 1,43 %	0,1216
Soluzioni egualmente concentrate in acqua e alcool etilico.	0,2577
Alcool metilico-etilico soli	0,0252
Soluzione concentrata in alcool metilico . . . . „ diluita in alcool etilico	0,0972
Soluzioni egualmente concentrate in alcool etilico e metilico	0,0000

In generale si vede che sono assai deboli forze elettromotrici che si stabiliscono, mentre le cause d'errore sono abbastanza forti.

Padova. Istituto di Chimica generale dell'Università. Aprile 1899.

Sopra alcuni nitrosoindoli;

nota di A. ANGELI e M. SPICA.

(*Giunta il 30 giugno 1899*).

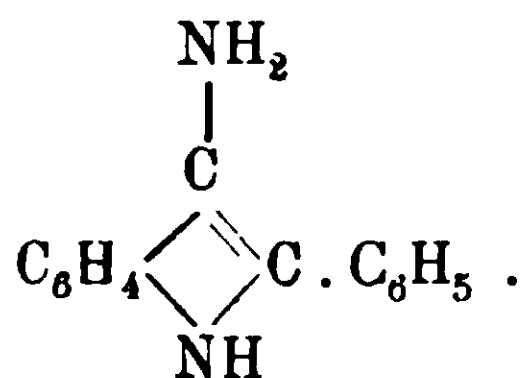
È noto che la maggior parte degli indoli reagiscono facilmente con l'acido nitroso, per dare prodotti la cui natura varia a seconda

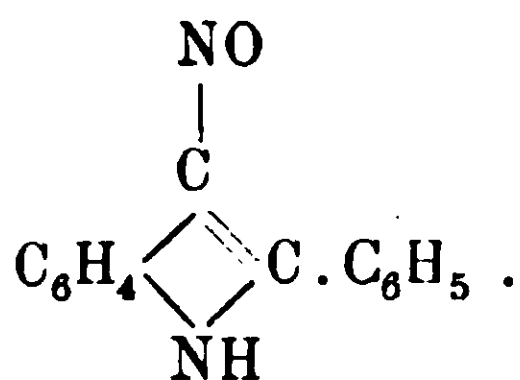
(1) Elettrodi distanti.

(2) Elettrodi avvicinati.

dell'indolo impiegato. Quei derivati dell'indolo i quali contengono radicali alcoolici in posizione β oppure in α β sembra diano vere nitrosoammine. Queste sostanze danno la reazione di Liebermann ed i mezzi riducenti le trasformano con facilità negli indoli primitivi.

Gli indoli α-sostituiti invece, per azione dell'acido nitroso, danno origine a prodotti di natura affatto diversa. Così l'α-fenilindolo fornisce una sostanza colorata in giallo, che non dà la reazione di Liebermann e che per riduzione si trasforma nell'ammina, corrispondente, cui viene attribuita la struttura:

$$
\begin{array}{c}
NH_2 \\
| \\
C \\
C_6H_4\langle\ \rangle C\,.\,C_6H_5\ . \\
NH
\end{array}
$$

Per tale ragione viene ammesso che al nitroso-α-fenilindolo spetti la costituzione

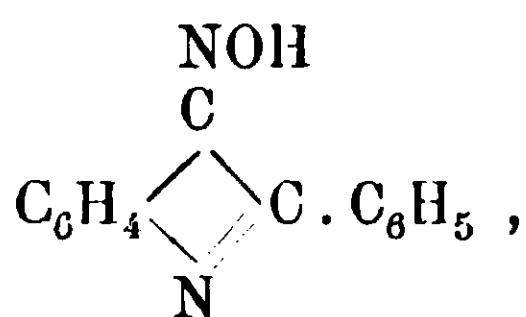
$$
\begin{array}{c}
NO \\
| \\
C \\
C_6H_4\langle\ \rangle C\,.\,C_6H_5\ . \\
NH
\end{array}
$$

secondo la quale si dovrebbe considerare come un composto contenente l'aggruppamento — C . NO, caratteristico dei veri nitrosoderivati.

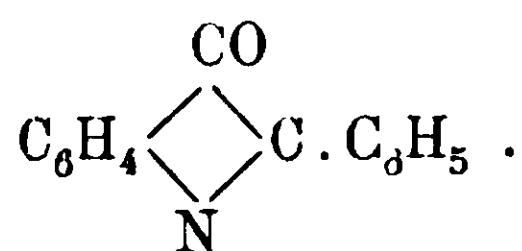
Tale formola di struttura a noi sembra poco verosimile. È noto infatti in seguito alle ricerche di V. Meyer. Piloty e sopratutto di A. von Baeyer che tutti i veri nitrosoderivati sono colorati in verde od in azzurro allo stato solido oppure quando sono fusi od in soluzione. Il nitrosoindolo in parola invece è giallo e dà soluzioni del pari colorato in giallo; si scioglie negli alcali con intensa colorazione aranciata e dà con tutta facilità un derivato acetilico. Inoltre esso non reagisce con l'idrossilammina. Questa sostanza è un ottimo reattivo per i veri nitrosoderivati; essa trasforma i nitrosoderivati aromatici, come ha trovato Bamberger, in derivati

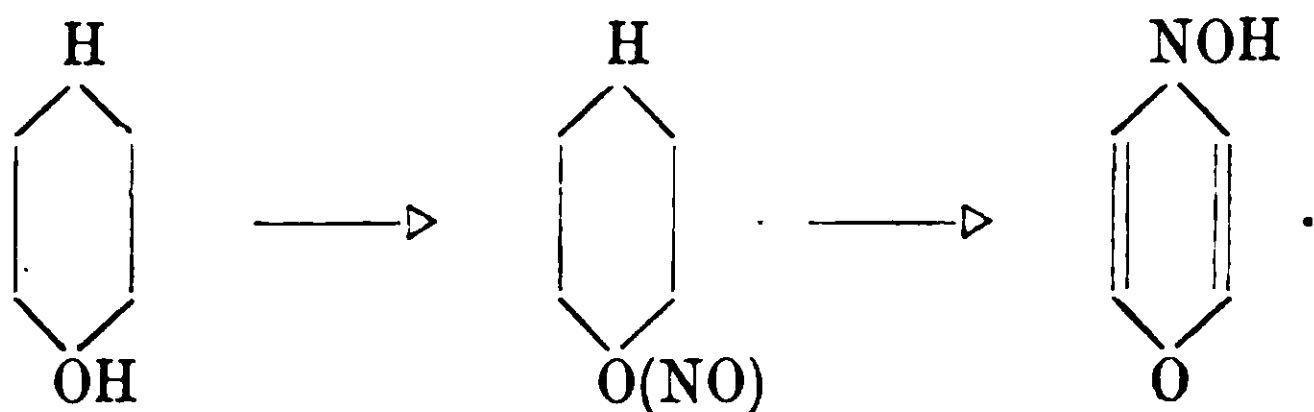
diazoici. Ed ancora tre anni or sono uno di noi, assieme al dott. Boeris, aveva osservato che anche le vere nitrosammine, per azione dell'idrossilammina, rigenerano immediatamente le ammine primitive con sviluppo di protossido di azoto.

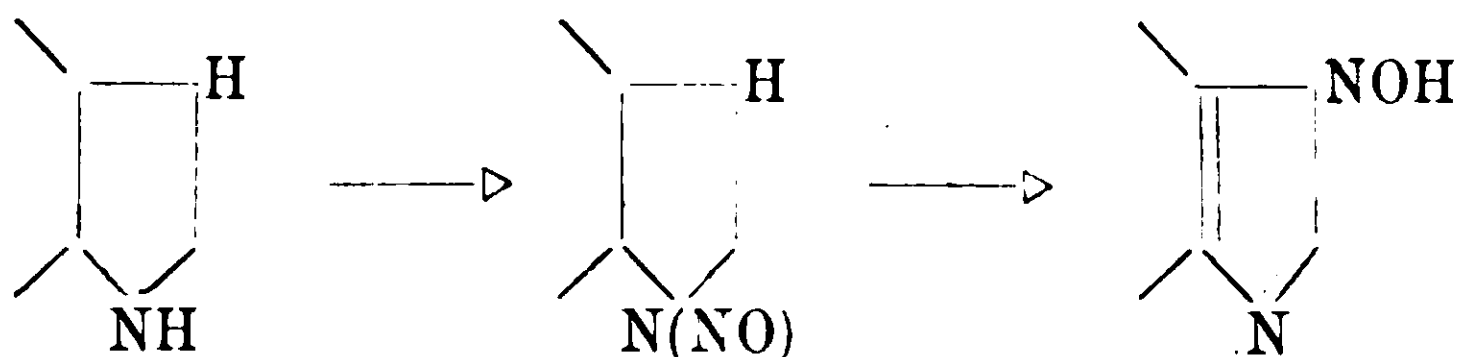
È quindi assai improbabile che il nitrosofenilindolo, che non viene modificato dall'idrossilammina, contenga nella sua molecola il residuo nitrosilico unito ad un atomo di carbonio.

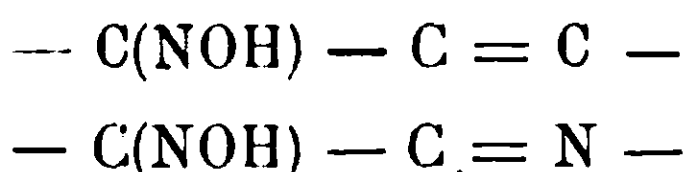
Per tali ragioni noi crediamo che esso possieda una struttura diversa da quella che gli viene attribuita, e che molto probabilmente esso sia da considerarsi come l'ossima

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}C(NOH)\\N\end{matrix}\right\rangle\!C\,.\,C_6H_5\;,$$

corrispondente al chetone

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle\!C\,.\,C_6H_5\;.$$

Tale formola darebbe completamente ragione del suo comportamento e spiegherebbe anche le analogie che questa sostanza presenta con le chinonossime, che del pari una volta venivano riguardate come nitrosofenoli. Anche il modo con cui si formano molto probabilmente è analogo : nel caso del fenoli si formerà dapprima l'etere nitroso, che poi si trasformerà nella chinonossima :

$$\underset{OH}{\overset{H}{C_6H_4}} \longrightarrow \underset{O(NO)}{\overset{H}{C_6H_4}} \longrightarrow \underset{O}{\overset{NOH}{C_6H_4}}\;.$$

Nel caso degli indoli dapprima si formerà la nitrosammina :

```
\___H          \___H            \___NOH
|   |   ---->  |   |   ---->    ||   |      .
/ \ /          / \ /            / \ /
 NH            N(NO)              N
```

Nei nitrosofenoli e nei β-nitrosoindoli con tutta probabilità sono contenuti rispettivamente gli aggruppamenti

$$- C(NOH) - C = C -$$
$$- C(NOH) - C = N -$$

che fanno parte di catene, chiuse.

Questa reazione presenta un nuovo esempio delle grandi analogie di comportamento che passano fra i fenoli ed i derivati pirrolici: analogie che per la prima volta vennero poste in rilievo dalle ricerche del Prof. Ciamician e dei suoi allievi.

In una prossima comunicazione descriveremo le esperienze che si riferiscono a questa Nota preliminare.

Palermo, febbraio 1899.

Azione del jodio sull'acido cinnamico in soluzione piridica;

nota di GIOVANNI ORTOLEVA.

(Giunta l'8 luglio 1899).

La jodurazione delle sostanze organiche ha luogo per lo più in presenza di corpi cosidetti trasportatori di jodio, o di corpi capaci di eliminare l'acido iodidrico, che si genera nella reazione, e che agirebbe in senso contrario. Pertanto mi è parso di un certo interesse un tentativo di jodurazione in presenza di piridina, non soltanto per la funzione basica di quest'ultima, ma più specialmente per la sua proprietà di scindere la molecola del jodio, e di fornire con esso un prodotto di addizione poco stabile capace perciò di cedere jodio allo stato nascente. Del resto, che la piridina si do-

vesse prestar bene, poteva già prevedersi, dato il suo impiego nel processo di eterificazione, da recente elaborato, e che si basa sulla proprietà di questa base di addizionare, scindendoli, i componenti dei cloruri acidi, e di cederli di nuovo con facilità in presenza di sostanze contenenti atomi di idrogeno sostituibili dai radicali acidi ([1]).

L'esperienza ha confermato le mie previsioni, e nella presente nota riferisco brevemente sulla formazione dell'acido β-jodocinnamico per jodurazione diretta dell'acido cinnamico secondo questo nuovo metodo.

Da questo composto, per la presenza del doppio lagame nella catena laterale, non era improbabile la formazione di un prodotto di addizione; e però mi sembra verosimile, che in un primo tempo si sia difatti formato questo prodotto, da cui per eliminazione di nna molecola di acido cloridrico, si sia poi ottenuto il composto monosostituito.

β-jodocinnamico di piridina.

Gr. 8 di acido cinnamico (1 molecola) disciolti in gr. 4 di piridina si mescolarono con la soluzione fredda di gr. 5 di jodio (1 molecola) in cc. 160 di alcool.

Da questo miscuglio, lasciato in riposo, si depositò gradatamente nello spazio di quindici giorni una sostanza gialla cristallina, che fu raccolta su filtro, lavata ripetutamente con alcool e con etere, fatta asciuttare su carta, e quindi nel vuoto sopra acido solforico. Da ogni 3 gr. di acido cinnamico si ottenevano gr. 2 di composto.

La sostanza, così preparata, si presenta come una massa giallognola, che al microscopio appare formata di aghi lunghi e sottili. Non essendo stato possibile trovare alcun solvente da cui cristallizzarla, per le analisi fu adoperata la sostanza dopo ripetuti e luoghi lavaggi con alcool e con etere.

In questo modo la sostanza perdendo il suo colore si ridusse ad una polvere appena giallognola.

I. Gr. 0,1341 di sostanza fornirono cc. 5,1 di azoto misurati alla temperatura di 17° e alla pressione di mm. 768.

([1]) G. Minunni. Gazz. Chim. 22, II, 213. — A. Einhorn e Holland. Ann. 301, 95-35.

II. Gr. 0,1325 di sostanza fornirono cc. 4,7 di azoto misurati alla temperatura di 14° e alla pressione di mm. 769.

III. Gr. 0,2038 di sostanza fornirono cc. 8,05 di azoto misurati alla temperatura di 19° e alla pressione di mm. 761.

IV. Gr. 0,2529 di sostanza fornirono gr. 0,0844 di acqua o gr. 0,4404 di anidride carbonica.

V. Gr. 0,2272 di sostanza fornirono gr. 0,1515 di joduro di argento.

Calcolando per 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
N	4,46	4,22	4,55	—	—
C	—	—	—	37,49	—
H	—	—	—	3,70	—
I	—	—	—	—	36,0

Da questi dati analitici si calcola per la sostanza la formola $C_{14}H_{12}NIO_2$ la quale richiede per 100 parti:

N	3,96
C	47,69
H	3,40
I	35,92
O	9,10

Data questa composizione il prodotto è da considerarsi come un cinnamato di piridina monojodurato.

Il jodocinnamato di piridina fonde a 165-166° con decomposizione, è insolubile nell'alcool, nell'etere e nel benzolo, si scioglie poco nell'acqua bollente, molto di più negli acidi minerali diluiti specialmente a caldo. Da questi solventi col raffreddamento cristallizza inalterata in scagliette bianche splendenti, però la maggior parte del prodotto rimane in soluzione. Si scioglie lentamente negli alcali con eliminazinne di piridina. Dalla soluzione rosso bruna, a seconda del modo come si conduce l'esperienza si ricava *acido benzoilacetico, acetofenone,* o *acido β-jodocinnamico.*

Azione dell'idrato sodico sul β-jodocinnamato di piridina.

Acido benzoilacetico ed acetofenone. A gr. 2 del sale piridico si aggiunsero cc. 50 di una soluzione di idrato sodico al 10 %; si riscaldò a b. m. fino a soluzione completa (circa 15 minuti), e quindi si acidificò con acido solforoso e qualche goccia di acido cloridrice. Il liquido acido si trattò con etere, dal quale si ricavò un olio, che tosto si rapprese in una massa di piccoli cristalli, i quali lavati con benzolo, e fatti asciuttare fusero a 90° con decomposizione.

Questa sostanza venne riconosciuta per acido benzoilacetico di cui possedeva il punto di fusione (Baeyer 85-90°), la forma cristallina, e tutte le altre proprietà: infatti col cloruro ferrico diede la colorazione rosso violetta, e durante la fusione si trasformò in acetofenone e svolse anidride carbonica.

L'acetofenone si può ottenere direttamente dal jodocinnamato di piridina adoperando una soluzione di idrato sodico più diluita e distillando a vapor d'acqua. Si operò nel modo seguente: Gr. 1,50 di sale piridico si sospesero per una notte in c. c. 30 di idrato sodico al 2 %. L'indomani il composto erasi tutto disciolto, ed il liquido aveva assunto nna colorazione rosso-bruna. Da questo liquido per distillazione a vapor d'acqua si ricavò un olio, che aveva l'odore caratteristico dell'acetofenone, e come tale fu riconosciuto per mezzo dell'ossima, che si ebbe in bei cristalli aghiformi bianchi fusibili a 56-57°.

Queste esperienze dimostrano, che il jodio nel jodocinnamato di piridina si trova nella catena laterale.

Acido β-jodocinnamico

$$C_6H_5CI = CH . COOH .$$

Impiegando la stessa soluzione di idratosodico al 2 %, ma riscaldando più cautamente, dal jodocinnamato di piridina si può ottenere l'acido β-jodocinnamico per aggiunta di acido solforoso alla soluzione alcalina.

Questo fu il solo metodo, che condusse alla preparazione dell'acido libero, mentre gli altri tentativi rimasero infruttuosi.

Si trattò il sale con acidi minerali diluiti o concentrati, si trattò anche il prodotto sospeso in etere assoluto con acido cloridrico secco, ma il risultato fu sempre negativo.

Ricorrendo dunque al metodo sopra accennato, si trattarono in ogni operazione gr. 2 di sale piridico con c. c. 20 di idrato sodico al 2 $^0/_0$, e si riscaldò a b. m. bollente per 3 minuti, avendo cura di agitare continuamente, e di sospendere il riscaldamento prima che il composto si fosse tutto disciolto. Si filtrò, e dopo raffreddamento, si acidificò la soluzione filtrata con acido solforoso; quest'acido mise in libertà una sostanza fioccosa, che fu estratta con etere, dal quale si ebbe in una polvere cristallina.

Questo corpo cristallizza dal benzolo in aghi bianchi, che all'aria assumono una leggiera colorazione gialla, fusibili a 160-162°. Si scioglie nell'alcool, nell'etere e nella soluzione di carbonato sodico con effervescenza, è poco solubile nell' acqua, riduce il permanganato potassico a freddo, col cloruro ferrico non dà alcuna colorazione.

Da ogni 2 gr. di sale piridico si ottenevano gr. 0,20 di acido grezzo.

La determinazione del jodio fu fatta nella sostanza cristallizzata dal benzolo e fatta asciuttare nel vuoto sopra acido solforico.

Gr. 0 3266 di sostanza diedero gr. 0,2791 di joduro di argento.

Su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_7IO_2$
I	46,18	46,35

Sale di calcio. $(C_9H_6IO_2)^2Ca + 3\ ^1/_2\ H_2O$.

Si preparò adoperando carbonato di calcio precipitato purissimo, e si ottenne cristallizzato in aghetti corti incolori. All'analisi diede i seguenti risultati :

I. G. 0,9999 di sale disseccato all' aria riscaldato a 110° fino a peso costante perdettero gr. 0,0983.

II. Gr. 0,2786 di sale disseccato all'aria diedero gr. 0,0583 di solfato di calcio.

	trovato		calcolato per $(C_9H_6IO_2)^2 Ca + 3 \frac{1}{2} H_2O$	
H_2O	9,83	—	9,70	—
Ca	—	6,15	—	6,16

Sale di argento. Il sale di argento si preparò dalla soluzione alcoolica dell'acido ovvero dalla soluzione acquosa del sale di calcio. È da preferirsi il primo metodo ottenendosi in tal modo in scagliette bianche splendenti.

Allo scopo di dimostrare la posizione del jodio nell'acido jodocinnamico, il sale di argento ben secco fu sottoposto all'azione del calore : si mantenne inalterato fino a 154°; a questa temperatura entrò in decomposizione trasformandosi in una massa giallognola e dando luogo ad alcune gocce oleose e a sviluppo di anidride carbonica. Quest'ultima fu riconosciuta per l'intorbidamento dell'acqua di barite; si constatò la presenza del joduro di argento dopo aver estratto con etere il prodotto oleoso. Questo, avutosi per evaporamento dell'etere sotto forma di olio giallognolo, fu riconosciuto per fenilacetilene di cui aveva tutte le proprietà. Infatti se ne prepararono i sali di argento e di rame, ed inoltre lo si trasformò in difenildiacetilene (1) di cui venne preparato il tetrajoduro lasciandolo a contatto con soluzione alcoolica di jodio. Il tetrajoduro così ottenuto fuse a 144° (2).

La costituzione dei composti descritti risulta chiara dalle esperienze esposte. La riduzione che subisce il permanganato indica la presenza del doppio legame; la formazione di acido benzoilacetico ed acetofenone, d' altro canto dimostra, che il jodio trovasi nella catena laterale, però non è sufficiente a precisarne il posto, in quanto che dall'esperienze di Wallach e Pond (3) risulta, che tanto da un gruppo — CH = CX —, quanto all' altro — CX = CH —, può formarsi un gruppo chetonico — CO — CH_2 —. La posizione

(1) Glaser. Ann. 154, 158.
(2) Gazz. Chim., 22, II, 91.
(3) Berichte 28, 2714.

del jodio è dimostrata dalla decomposizione del sale di argento, infatti il fenilacetilene può solo ottenersi nel caso il jodio si trovi al posto β. Una decomposizione perfettamente analoga, subisce il bijodocinnamato di argento di Liebermann e Sachse [1]. Riporto nel seguente specchietto le proprietà più importanti dei due acidi, β-jodocinnamico da me ottenuto e dijodocinnamico di Liebermann, che sono i derivati dell'acido cinnamico jodurati nella catena laterale finora conosciuti.

Acido β-jodocinnamico. $C_6H_5CI{=}CH{-}COOH$	Dall'acido cinnamico per azione del jodio in presenza di piridina. È in aghi bianchi solubili nell'alcool, e fusibili a 160-162°. Il sale di argento è in scagliette bianche che a 154-155° si decompone in anidride carbonica, joduro di argento e fenilacetilene.
Acido dejodocinnamico. $C_6H_5CI{=}CI{-}COOH$	Dall'acido fenilpriopioli con joduro ferroso a 140°, o dopo dieci giorni circa a temperatura ordinaria. È in aghi bianchi fusibili a 171°. Il sale di argento a 70° si decompone in anidride carbonica, joduro di argento e jodofenilacetilene.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

Il carburo di calcio come riducente nell'analisi per via secca;

nota di M. TARUGI.

(Giunta il 6 giugno 1899).

Le prime ricerche sull'azione riducente del carburo di calcio fu-

[1] Berichte 24, 4115.

rono eseguite da Warren [1]; ma noi occupandoci dello stesso argomento abbiamo voluto precisare la parte sperimentale ed estendere l'azione del carburo oltrechè agli ossidi come ha fatto l' autore citato anche alle altre combinazioni saline. Se riscaldiamo un miscuglio di carburo di calcio secco, e di ossido di rame ad una temperatura al disotto dei 400° la riduzione non avviene; a 432° (antimonio fuso) è incompleta e al color rosso chiaro (1408°) avviene totalmente. Per via di tentativi s'è potuto accertare che per ogni grammo di ossido di rame abbisognano gr. 5 di carburo. La valutazione del rame ridotto è stata fatta per via indiretta, sciogliendo nell' acido cloridrico l' ossido di rame rimasto inalterato, questo processo riesce abbastanza esatto, giacchè l' atmosfera di acetilene che si produce impedisce l'attaccamento del rame metallico in modo assoluto, tantochè quando la riduzione è completa, e ripetute lavaggi con acido cloridrico caldo non sono stati capaci ad asportare tracce di rame. Il residuo del trattamento fatto con acido cloridrico, dopo completo lavaggio con acqua è stato sciolto in acido nitrico diluito e in questa soluzione è stato determinato il rame come ossido.

Ossido di rame trovato	Ossido di rame impiegato
gr. 0,988	gr. 1,00

Nei casi in cui la riduzione non era completa si faceva la determinazione del rame nella soluzione cloridrica e in varie esperienze è risultato che di man di mano s'aumentava il carburo di calcio diminuiva la quantità d'ossido di rame nella soluzione cloridrica.

1ª Esp. gr. 1 di carburo di calcio e gr. 1 di ossido di rame nella soluzione cloridrica dette gr. 0,911 di ossido di rame.

2ª Esp. gr. 2 di carburo di calcio e gr. 1 di ossido di rame nella soluzione cloridrica dette gr. 0,854 di ossido di rame.

3ª Esp. gr. 3 di carburo di calcio e gr. 1 di ossido di rame nella soluzione cloridrica dette gr. 0,631 d'ossido.

[1] Chem. New. 75, 2-3 $^1/_1$.

4ª Esp. gr. 4 di carburo di calcio e gr. 1 di ossido di rame nella soluzione cloridrica dette gr. 0,320 d'ossido.

5ª Esp. gr. 5 di carburo di calcio con gr. 1 di ossido di rame non dette nella soluzione cloridrica che tracce infimissimi di rame.

S'è potuto riconoscere però che il rame ridotto s'allega in certe proporzioni col calcio, lega decomponibile in parte dall'acqua alla temperatura ordinaria, e totalmente dall' acido cloridrico diluito. Ripetute determinazioni ci autorizzano ad ammettere nella lega in parola circa 1,27 - 1,5 $^0/_0$ di calcio; ma questa percentuale può aumentare ed anzi si può ritenere con certezza che sia più elevata prima che vi si faccia agire l' acqua per liberarla dall' eccesso di carburo di calcio; giacchè se noi laviamo prontamente con acqua, raffreddando con gelo il miscuglio di carburo eccedente e la lega, si possono raccogliere delle paglietto metalliche contenenti il 5 e l'8 $^0/_0$ di calcio; ma questa lega lasciata stava per qualche ora a bassa temperatura e prontamente a temperatura più elevata, impartisce all'aria una leggera reazione alcalina e intorbidamento.

Ripetendo i lavaggi con acqua si arriva al punto che le pagliette metalliche non impartiscono all'acqua alcuna reazione nè l'analisi chimica vi svela traccie di calcio. Se dopo essere asciugata la massa metallica si analizza troviamo:

1ª Esp. gr. 0,205 di lega dettero gr. 0,00845 di ossalato di calcio = gr. 1,27 $^0/_0$ di calcio.

2ª Esp. gr. 0,1876 di lega dettero gr. 0,0091 di ossalato di calcio = gr. 1,5 $^0/_0$ di calcio,

densità della lega al 1,22-8,329 $^0/_0$ (media di due determinazioni).

Quando la lega contiene 1,27-1,5 $^0/_0$ di calcio è inalterabile all' aria, per quantità maggiori si ricopre d' uno strato biancastro; l'acido cloridrico, senza il contatto dell'aria le toglie completamente il calcio lasciando indietro il rame puro.

I medesimi resultati sono stati ottenuti sottoponendo all' azione del carburo di calcio l'altre combinazioni saline del rame come il fosfato, il cloruro, solfato, carbonato, borato etc.

Anche i sali di piombo scaldati col carburo danno per riduzione

una lega di piombo e calcio, però coi sali di piombo la riduzione s'effettua a temperatura più bassa diffatti a 400° è pressochè totale. La lega di piombo e calcio appena preparata è lucente; ma s'altera rapidamente divenendo scura e dando luogo sulla superficie delle lamine ad una efflorescenza biancastra. Nella lega di piombo e calcio l'analisi quantitativa ha dato resultati incerti, giacchè è assai più decomponibile con acqua di quella di rame; ma come media di tre determinazioni non molto concordanti tra di loro per gr. 1 sono stati trovati gr. 0,251 di ossalato di calcio = 8 % di calcio.

Il silicato, fosfato, solfato, borato, cloruro e tutte le altre combinazioni del piombo scaldate al color rosso con carburo di calcio danno luogo alla formazione della lega. Se scaldiamo il cromato di piombo, nelle stesse condizioni di temperatura, con carburo di calcio si forma allora un miscuglio di lega di piombo e calcio e contemporaneamente del cromo libero che pero mezzo di ripetuti trattamenti con acido nitrico, si separa dal piombo e dal calcio. Questa preparazione del cromo metallico, sia per la temperatura poco elevata che richiedo, sia per l' impiego di materiali di poco valore e sia per la semplicità di manipolazione, ci sembra di non poco interesse per la chimica industriale.

Tutti i sali d'oro, argento, platino, stagno, bismuto, antimonio, cadmio, zinco, nichel e cobalto qualunque sia la loro combinazione danno nelle condizioni accennate una lega del metallo col calcio, lega facilmente decomponibile con acqua.

Tutti i sali di mercurio e d'arsenico danno del mercurio e dell'arsenico liberi che si depositano nelle pareti fredde del recipiente in cui si fa la riduzione.

Tutte queste riduzioni avvenendo con molta facilità può il carburo di calcio mescolato con una sostanza, introdotta in un piccolo tubo da saggio essere impiegato nei saggi a secco nelle analisi a preferenza del cianuro di potassio, formiato di potassio e dell'uso della fiamma riducente.

Pisa. Istituto di Chimica Farmaceutica. 24 giugno 1899.

Sopra un racemo parziale e attivo;

nota di A. ANDREOCCI.

(Giunta il 26 giugno 1899).

A proposito di alcuni stereoisomeri del gruppo della santonina, ammisi con riserva l'esistenza dei *racemo parziali*, cioè di *racemo attivi* risultanti per parziale compensazione dell'attività ottica di due stereoisomeri di segno contrario, con più carboni asimmetrici e non di una medesima coppia di antipodi.

Così ad esempio ritenni che l'acido desmotroposantonoso e la desmotroposantonina (fus. a 260°) se da un lato, per il rispettivo numero di carboni asimmetrici e per quello limitato degli isomeri conosciuti, trovano ancora un posto fra le forme attive, prevedibili in base alla teoria di Van' t Hoff e Le Bel, dall'altro canto, per alcuni fatti che allora enumerai, non esclusi la possibilità che le dette sostanze possono essere, come i racemo, risultanti dall'unione di due stereoisomeri, però per compensazione dell'attività ottica di un solo dei carboni asimmetrici in essi contenuti [1].

Più tardi il Dott. L. Francesconi per ispiegare l'isomeria di due acidi tricarbossili $C^{10}H^{16}O^{6}$, derivanti per successive trasformazioni dell'acido santonico, indicò per *racemo attivo* uno dei due isomeri [2].

Ora ottengo un nuovo individuo cristallino per fusione e successiva cristallizzazione dall'alcool, o per semplice cristallizzazione, della miscela di due acetildesmotroposantonine $C^{15}H^{17}O^{2}.O.C^{2}H^{3}O$, stereoisomere, cristallizzate, in prismi sottili, od in aghi; solubili con la stessa facilità nei solventi organici; una destrogira fusibile a 156° [3] e l'altra levogira fusibile a 154° [4], però non appartenenti alla medesima coppia di antipodi anche per la diversa intensità del loro potere rotatorio.

L'acetil derivato doppio che risulta da questa miscela invece è

(1) Vedi le conclusioni delle Memorie: " Sui quattro acidi santonosi e sopra due nuove santonine ". R. Accademia dei Lincei, Atti della classe di scienze fisiche, ecc. 1895, serie 5ª, vol. II. — " Sopra i quattro acidi santonosi ". Gazz. chim. ital., anno 1895, vol. I, pag. 558.

(2) R. Accademia dei Lincei, Rendiconti, 1896, serie 5ª, vol. V, 2° sem., pag. 220.

(3) Andreocci. Gazz. chim. ital., anno 1898, vol. II, pag. 475.

(4) A. Andreocci e P. Bortolo. R. Acc. dei Lincei, Rendiconti 1898, serie 5ª, vol. VII, 2° sem., pag. 318.

cristallizzato in grossi prismi lucenti, fonde a 142° ed è meno solubile in acido acetico dei suoi componenti.

È levogiro ed ha un potere rotatorio specifico corrispondente alla metà della somma algebrica di quello dei due acetil derivati che lo compongono, come risulta dalle seguenti osservazioni fatte alla medesima temperatura, adoperando come solvente l'acido acetico glaciale :

	Punto di fusione	Concentrazione della soluzione per %	Potere rotatorio specifico per $(\alpha)_D^{24^\circ}$
Acetil derivato, levogiro . .	154°	10,00	— 119°,0
Acetil derivato, destrogiro . .	156	10,00	+ 93, 6
Acetil derivato, doppio levogiro	142	7,76	— 12, 8

Inoltre l'acetil derivato doppio sciolto in acido acetico diluito e trattato a caldo con una piccola quantità di acido solforico, per distacco dell'acetile, genera la miscela delle due desmotroposantonine dalle quali provengono i due acetil derivati componenti. La detta miscela è facilmente separabile per cristallizzazione dall' alcool, o dall'acido acetico; si depone prima infatti la desmotroposantonina meno solubile, cioè la destrogira fusibile a 260° (1) e poi l' altra levogira fusibile a 194° (2). Invece la racemo acetildesmotroposantonino inattiva (3) fusibile a 146° — risultante dall' unione delle due acetildesmotroposantonine, antipode, fusibili a 154° (4)— decomposta con idrato potassico (5) e, come più tardi ho voluto ripetere, con acido solforico in soluzione acetica, genera la racemo desmotroposantonina fusibile a 198°, che non si sdoppia per cristallizzazione dall'alcool, o dall'acido acetico.

(1) A. Andreocci. Gazz. chim. ital., anno 1893, voi. II, pag. 469.

(2) A. Andreocci e P. Bertolo. Loco citato.

(3) La soluzione di questo racemo in acido acetico glaciale e con una concentiazione del 10,328 por % è inattiva.

(4) A. Andreocci e P. Bertolo. Loco citato.

(5) A. Androocci e P. Bertolo. Loco citato.

Recentemente F. St. Kipping e W. J. Pope [1] in seguito ad un accurato ed interessante studio cristallografico sopra numerosi derivati della canfora, dividono le forme esteriormente compensate in *racemo*, *pseudoracemo* e *non racemo*, paragonandolo alle forme che si possono avere dall' unione di due sali, cioè un *doppio sale*, un *miscuglio isomorfo*, ed una *semplice miscela*.

Ora l'acetil desmotroposantonina, doppia e fus. a 142°, prescindendo dal fatto che, in soluzione, è attiva sulla luce polarizzata, a quale classe di queste forme esteriormente compensate essa potrebbe appartenere? La risposta l'attendo dalla cortese gentilezza di persona competente in cristallografia. Intanto quantunque profano di questa scienza mi si permetta di esporre la mia debole opinione in proposito.

Io non ritengo l'acetil derivato fus. a 142° per una *miscela di due semplici forme*; e nemmeno lo credo un *pseudoracemo*, poichè i sopracitati Autori considerano il pseudoracemo come un individuo, che ha ugual forma cristallina dei suoi componenti o che fonde alla stessa temperatura, quando sotto il punto di fusione non si trasforma in racemo. Lo credo piuttosto una forma *racemica*, poichè al pari dei racemo risulta per fusione di quantità equimolecolari di due isomeri ottici, che, quantunque non sono della medesima coppia di antipodi, pur deviano il piano della luce polarizzata in senso contrario e si rassomigliano perfettamente in alcune proprietà. Inoltre, come i racemo, esso si distingue dai suoi componenti per l'apparenza cristallina diversa; ed anche per il punto di fusione e la solubilità differenti.

Perciò io ritengo l' acetil desmotroposantonina, fusibile a 142°, un *racemo parziale* [2].

[1] Ueber Racemie und Pseudoracemio — fur Krystallographio und Mineralogie vou P. Groth — B. XXX, H. V, S. 443.

[2] Il Dott. F. Millosevich, che ha intrapreso lo studio cristallografico di questo sostanze ntanto ora (3 luglio) mi comunica:

1. Le duo acetildesmotroposantonine, lovo e destro è fusibili a 154°, sono ugualmente cristallizzate, ma si mostrano enantiomorfe alle figure di corrosione.

2. Il racemo (inattivo) derivante dallo due dette acetildesmotroposantonine (fus. a 146°) è diverso da esse: infatti esse sono trimetricho od il racemo è triclino.

3. Il racemo attivo (fus. a 142°) è diverso sia dalle acetildesmotroposantonine fusibili a 154°, come da quella fusibile a 156°. Questo racemo attivo è del monocliuo e mostra emiedria emimorfa e ciò secondo la leggo di Pasteur in perfetta relazione colla sua attività ottica.

L'esistenza di questo derivato acetilico doppio attivo merita la nostra attenzione, perchè ci mostra che sono possibili nel gruppo della santonina, e forse anche in altri gruppi di sostanze organiche, delle forme *doppie attive* ben definite, oltre le *doppie inattive* che generalmente si prevedono dalla costituzione chimica e dal numero dei carboni asimmetrici, in base alla teoria di Van't Hoff e Le Bel.

Però con ciò oggi non intendo voler dimostrare che quei derivati della santonina da me ritenuti, con molta riserva, anche per racemi parziali lo sono realmente, nè tanto meno voglio sostenere che la forma attiva può generarsi in tutti i casi prevedibili e trasmettersi, come la racemia, ad una serie di termini ottenuti per successive modificazioni intorno ai carboni asimmetrici. Anzi la formazione dell'acetildesmotroposantonina doppia e attiva risultante da due isomeri ottici così simili, e la sua scissione in due desmotroposantonine, fa supporre che tal genere di forme doppie deve essere un caso poco frequente ([1]).

Io confido che cristallograficamente si potrà decidere se una data sostanza attiva, a più carboni asimmetrici, quando non è noto il rispettivo antipodo, è una forma doppia o semplice.

Mi riservo di ritornare su questo argomento, quando potrò corredarlo della parte cristallografica e di altre ricerche sul miscuglio, anche non equimolecolare, dei due componenti che costituiscono l'acetildesmotroposantonina, fus. a 142°, cristallizzandolo frazionatamente in vari solventi.

Catania. Dal Gabinetto di Chimica farmaceutica dell'Università.

Sopra alcune relazioni riscontrate fra l'isomeria ottica e la triboluminescenza;

nota di A. ANDREOCCI.

(*Giunta il 26 giugno 1899*).

Per una serie di derivati della santonina da me studiati, ho

([1]) Colle etildesmotroposantonine, destro e levo, non antipodi non si riesce ad ottenere il racemo attivo; però coll'unione delle due nitrodesmotroposantonine non antipodi io ed il signor Muscari abbiamo ottenuto un nuovo individuo che presentando caratteri fisici diversi dei suoi componenti deve essere certamente un racemo attivo.

riscontrato alcune relazioni fra l'isomeria ottica e la tribolumine-scenza, che si produce quando si frantumano i cristalli, fra due superficie dure, in luogo oscuro [1].

Benchè le mie osservazioni sono state fatte in una oscurità imperfetta, pure mi sembrano degno di nota le seguenti conclusioni che se ne possono trarre per la suddetta serie, alle quali finora non ho tròvato alcuna eccezione:

1° Due isomeri ottici antipodi, rispetto alla triboluminescenza si comportano ugualmente; es.:

Acido destro-santonoso (fus. a 180°) . .	triboluminescenza	debole
Acido levo-santonoso (fus. a 180°) . .	id.	id.
Destro-santonito etilico (fus. a 116°) . .	id.	forte
Levo-santonito etilico (fus. a 116°) . . .	id.	id.
Destro-etildesmotroposantonina (fus. a 82°)	id.	forte
Levo-etildesmotroposantonina (fus. a 82°).	id.	id.
Destro-acetildesmotroposantonina (fus. a 154°)	id.	nulla
Levo-acetildesmotroposantonina (fus. a 154°)	id.	nulla

2° I cristalli dei racemo non sono triboluminescenti, anche se derivano da forme triboluminescenti; es.:

Acido racemo-santonoso (fus. a 153°) . .	triboluminescenza	nulla
Racemo-santonito etilico (fus. a 125°) . .	id.	nulla
Racemo-desmotroposantonina (fus. a 198°)	id.	nulla

[1] P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi (Gazz. chim. ital., 1892, vol. I, pag. 18) notarono che i cristalli dell'acido iposantoninico presentano la particolarità di lampeggiare con luce verde quando vengono frantumati. Più tardi io feci rilevare che i cristalli dei due santoniti etilici attivi, destro e levo, sono triboluminescenti, mentre quelli del racemo corrispondente non presentano il fenomeno luminoso (Gazz. chim. ital. 1895, vol. I, pag. 494, 513 e 524). In seguito a queste mie osservazioni il Prof. L. Brugnatelli, che ebbe la cortesia di fare lo studio cristallografico di alcuni derivati della santonina da me ottenuti, trovò che erano pure triboluminescenti: l'etilisodesmotroposantonina, l'acido desmotroposantonoso e l'acido etildesmotroposantonoso (Zeitscrift für Kristallographie, 1896, B. XXVII, H. I, S. 89).

Racemo etildesmotroposantonina (fus. a 106°)	triboluminescenza	nulla
Racemo acetildesmotroposantonina (fus. a 146°)	id.	nulla

3° Gli isomeri ottici, attivi, e non antipodi rispetto alla tri-boluminescenza non si comportano egualmente, es.:

Destro-desmotroposantonina (fus. a 260°) .	triboluminescenza	nulla
Destro-desmotroposantonina (fus. a 189°) .	id.	leggera
Levo-desmotroposantonina (fus. a 194°. .	id.	forte
Destro-etildosmotroposantonina (fus. a 169°)	id.	nulla
Levo-etildesmotroposantonina (fus. a 82° .	id.	forte
Destro-acetildesmotroposantonina (fus. a 156°)	id.	forte
Levo-acctildesmotroposantonina (fus. a 154°)	id.	nulla
Acido Levo-desmotroposantonoso (fus. a 176°)	id.	forte
Acido Destro-santonoso (fus. a 180°) . .	id.	debole
Acido Levo-etildesmotroposantonoso (fus. a 127°)	id.	forte
Acido Destro-etilsantonoso (fus. a 120°) .	id.	nulla

4° Le forme doppie attive, risultanti da due componenti non antipodi, possono essere triboluminescenti.

Questo caso si verifica nella levo-acetildesmotroposantonina doppia (fus. a 142°) la quale è triboluminescente, però in minor grado del suo componente destrogiro che presenta lo stesso fenomeno.

Io non saprei precisare se la triboluminescenza è dovuta esclusivamente all'attrito, oppure anche all' energia latente, che, accumulata nell' orientamento delle particelle cristalline, si manifesta quando viene demolito l' edificio cristallino. È certo che il fenomeno dipende anche dalla forma cristallina [1], poichè si attenua

[1] Il Prof. Brugnatelli osserva che i derivati della santonina triboluminescenti sono anche di facile sfaldatura.

man mano che la sostanza si riduce in polvere più fina; inoltre tutti i derivati della santonina, da me studiati, se sono fortemente triboluminescenti hanno pure assai marcate le proprietà di soprafusione e di soprasaturazione e con grande lentezza passano dalla modificazione amorfa (vetrosa o molle) a quella cristallina.

In ogni modo la triboluminescenza è una proprietà che non va trascurata, per lo meno nel gruppo della santonina, poichè mi ha servito in più casi a distinguere gli antipodi dai loro racemo e dagli altri stereoisomeri attivi appartenenti ad altre coppie di antipodi, pure avendoli trovati vi è molto rassomiglianti negli appariscenti caratteri fisici.

E poichè i derivati della santonina formano una serie così ricca in casi d'isomeria ottica, io sarei ben lieto che persona competente potesse occuparsi di questo fenomeno, per ripetere le mie osservazioni in condizioni migliori di oscurità, possibilmente analizzare la luce che emettono quei cristalli che sono più triboluminescenti [1] e stabilire se veramente esistono correlazioni fra il detto fenomeno luminoso, la forma cristallina e la configurazione nello spazio delle molecole.

Laboratorio di chimica-farmaceutica di Catania.

[1] Alcuni derivati della santonina triboluminescenti emettono una luce gialla, altri giallo-verde ed altri verde-smeraldo.

780 790 800

4
5
6
7

770 780 790 800 810

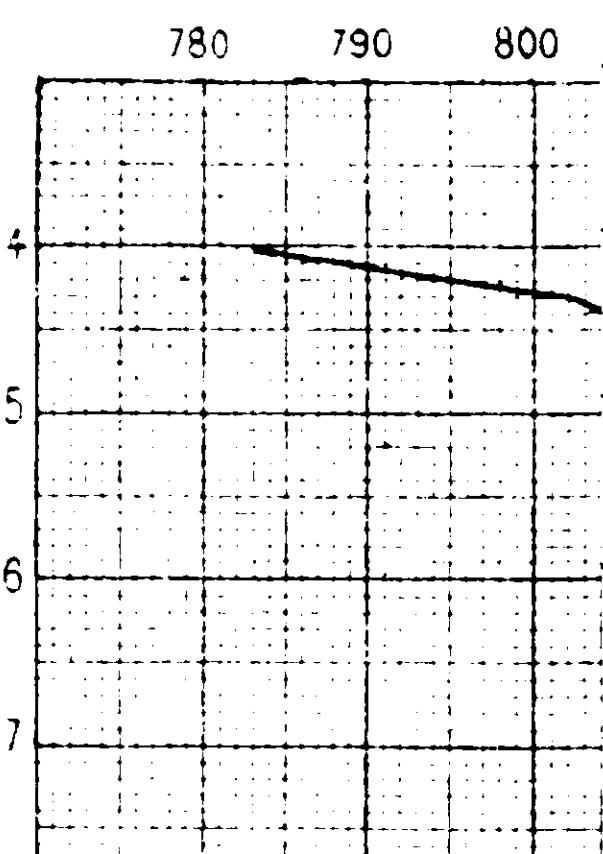
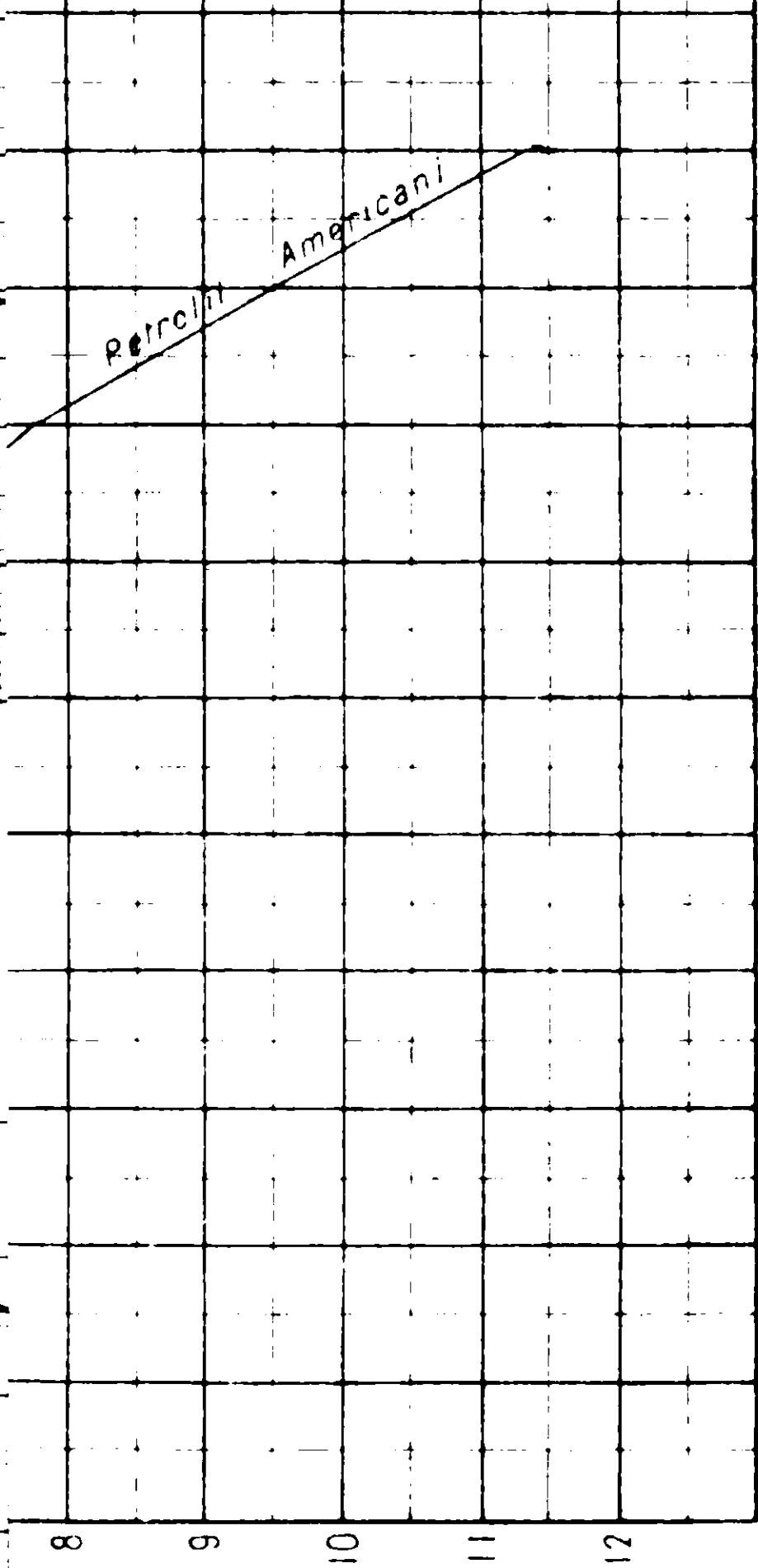
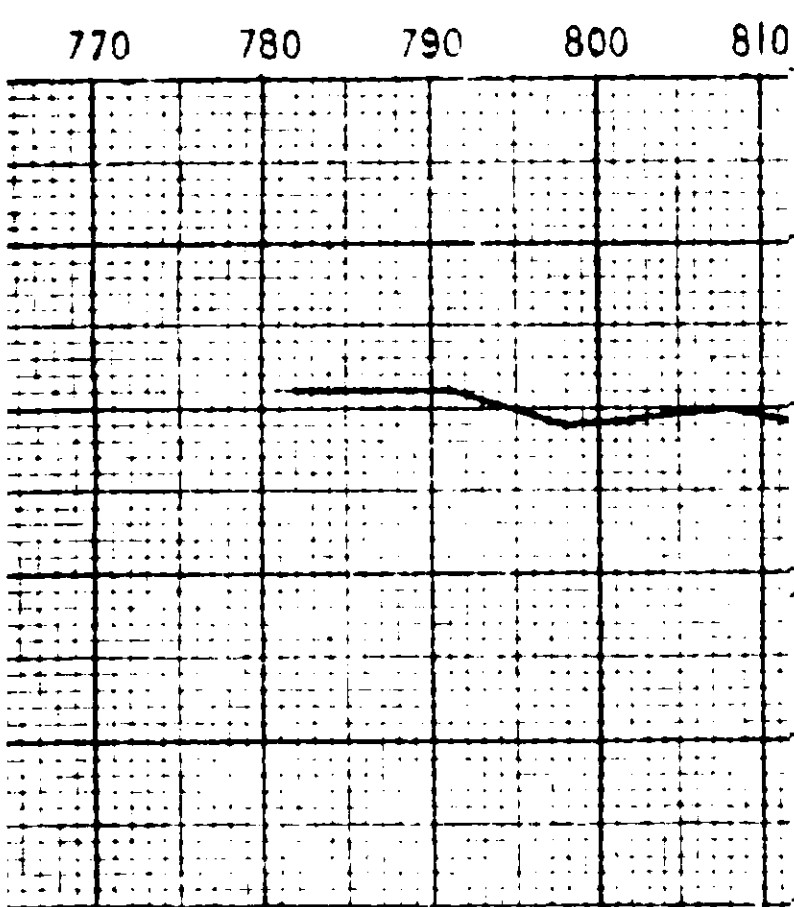
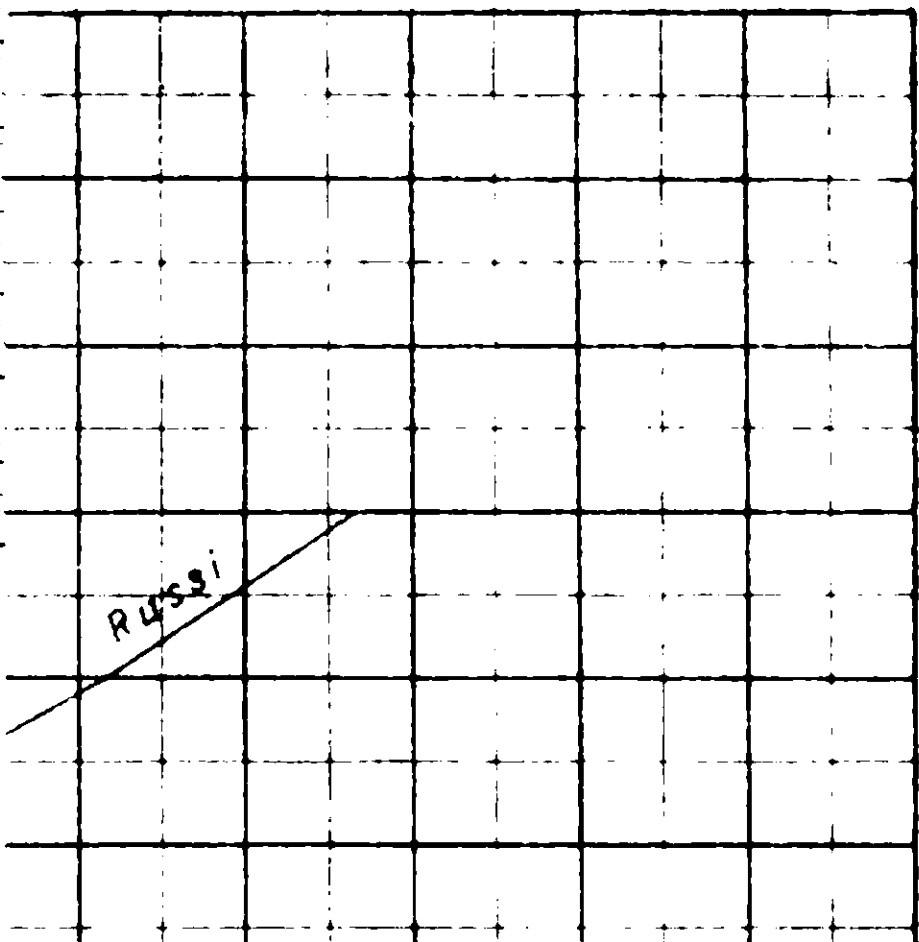
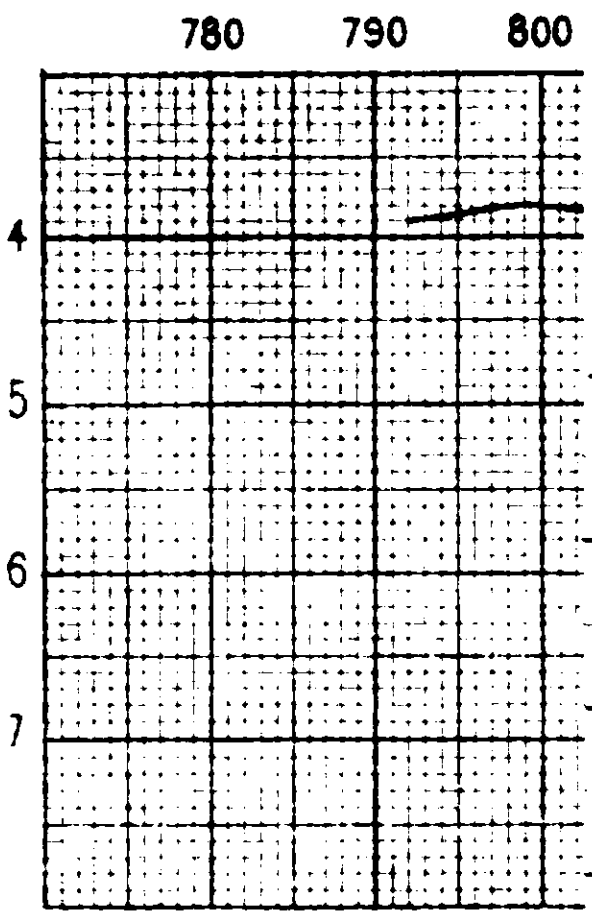
Russi

Petroli Americani

780 790 800

4
5
6
7

8 9 10 11 12

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXIX. VOL. XXIX. — 1899.

PARTE II.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXIX

PARTE SECONDA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 2 settembre 1899)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 2 settembre 1899)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 13 ottobre 1899)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 30 ottobre 1899)

FASCICOLO V e VI.

(pubblicato il 6 gennaro 1900)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Relazioni del pirrodiazolo 2.4 col benzolo e coi cicli del tipo piridina e del tipo pirrolo (1);

per A. ANDREOCCI.

(Giunta il 26 giugno 1899).

Le esperienze che provano evidentemente la struttura ciclica del pirrodiazolo 2.4 indipendentemente dalle reazioni sintetiche, sono le seguenti:

1° Formazione di carbo-acidi per ossidazione delle catene laterali col permanganato potassico.

2° Eliminazione di anidride carbonica dai carboacidi per riscaldamento, conservandosi inalterato il nucleo fondamentale, analogamente ai carboacidi aromatici, specialmente a quelli sostituiti con residui elettronegativi.

3° Comportamento caratteristico dei derivati clorurati, ossigenati.

4° Conferma del numero di derivati per le isomerie previste.

Il permanganato potassico in soluzione alcalina trasforma generalmente con rendimento quasi teoretico, in carbossile le catene laterali saldate al nucleo del pirrodiazolo 2.4 sia che esse sieno

(1) Capitolo VI (parte teoretica) della memoria " Sul pirrodiazolo 2.4 ed i suoi derivati " inserita negli Atti della Società Italiana di Scienze, dette dei XL, serie 3a, tomo XI, (1897).

eemplici metili, sia catene più lunghe, come $CO.CH^3$ e $C^6H^5.CH{=}CH^2$; così:

il metil 3 pirrodiazolo 2.4 dà *l'acido carbo 3 pirrodiazolico 2.4* [1];
il fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4 dà *l'acido fenil 1 carbo 3 pirrodiazolo 2.4* [2];
il fenil 1 carbo 3 metil 5 pirrodiazolo 2.4 dà il sale potassico *dell'acido fenil 1 bicarbo 3.5 pirrodiazolo 2.4* [3];
il fenil 1 metil 3 ossi 5 pirrodiazolo 2.4 dà *l' acido fenil 1 carbo 3 ossi 5 pirrodiazolico 2.4* [4];
il fenil 1 acetil 3 metil 5 pirrodiazolo 2.4 dà *l' acido fenil 1 carbo 3 metil 5 pirrodiazolico 2.4* [5];
il fenil 1 ossi 3 stirenil 5 pirrodiazolo 2.4 dà il sale potassico *dell'acido fenil 1 ossi 3 carbo 5 pirrodiazolico 2.4* [6];
i due α e β-clorofenil 1 metil 3 ossi 5 pirrodiazolo 2.4 danno gli *acidi α e β clorofenil 1 carbo 3 ossi 5 pirrodiazolici 2.4* [7].

Quindi riguardo l' ossidazione col camaleonte esiste un perfetto parallelismo fra gli omologhi del pirrodiazolo 2.4 e quelli della benzina, della piridina e del pirrazolo 2; però i primi si discostano da quelli del pirrolo, la di cui trasformazione in carboacidi è anche più difficile [8], perchè il pirril-metil-chetone $C^4H^3.NH\text{-}CO.CH^3$ ossidato col camaleonte dà l'acido gliossilico $C^4H^3.NH\text{-}CO.COOH$ [9], mentre, come si è visto, il fenil 1 acetil 3 metil 5 pirrodiazolo 2.4 [10] dà direttamente il corrispondente carboacido, analogamente all' acetofenone $C^6H^5.COCH^3$ che dà acido benzoico $C^6H^5.COOH$.

È assai interessante il fatto che il nucleo carbazotato dei fenilpirrodiazoli 2.4 resiste all'azione del permanganato potassico in soluzione acida, mentre in quelle condizioni il fenile viene comple-

(1) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, voi. VII, 2° sem., pag. 462.
(2) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, voi. VII, 2° sem., pag. 461.
(3) J. Bladin, Berichte, voi. XXIII, 1810, 3785.
(4) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1890, voi. VI, 2° sem., pag. 209.
(5) E. Bamberger e P. De Gruyter, Berichte, voi. XXVI, pag. 2887.
(6) G. Young, Journ. Chem. Soc. Trans, vol. LXXI, pag. 311.
(7) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1897, voi. VI, 1° sem., pag. 218-220.
(8) G. Ciamician, "Il Pirrolo ed i suoi derivati". Atti dell'Acc. dei Lincei, anno CCLXXXIV, pag. 281.
(9) Gazz. Chim., voi. XVI, pag. 52.
(10) E. Bamberger e P. De Gruyter, l. c.

tamente bruciato; così dal fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4 si ottiene il *metil 3 pirrodiazolo 2.4* e dal fenil 1 pirrodiazolo 2.4 il *pirrodiazolo 2.4* (1).

Il fenile attaccato al nucleo del pirrodiazolo 2.4, può anche essere bruciato con permanganato potassico in soluzione alcalina, purchè contenga un residuo amminico; così l'acido fenilammino 1 carbo 3 pirrodiazolieo 2.4 genera l'*acido carbo 3 pirrodiazolico* (2), analogamente all'acido fenilammino 1 carbo 3 pirrodiazolico 2.5 che dà l'*acido carbo 3 pirrodiazolico 2.5* (3), e all'acido fenilammino 1 carbo 3 pirrotriazolico 2.4.5 che dà il *pirrotriazolo 2.4.5* (4).

Tutti gli acidi pirrodiazol 2.4 carbonici riscaldati perdono il carbossile generalmente al punto di fusione, solo alcuni prima di fondere, mentre pochissimi sono stabili soltanto allo stato di sale; così l'acido fenil 1 bicarbo 3.5 pirrodiazolico (5) e l'acido fenil 1 ossi 3 carbo 5 pirrodiazolico (6), quando si cerca di metterli in libertà dai loro sali, perdono alla temperatura ordinaria una molecola di anidride carbonica.

Il carbossile che si elimina dall'acido fenil 1 bicarbo 3.5 pirrodiazolico è quello della posizione 5, per cui sembra che in questa posizione, esso sia saldato al nucleo pirrodiazolico con minor tenacità di quello che resta nella posizione 3, probabilmente per la vicinanza del fenile; ciò è anche avvalorato dai seguenti fatti: 1° L'acido fenil 1 carbo 3 ossi 5 pirrodiazolico (7), non è instabile come il suo isomero acido fenil 1 ossi 3 carbo 5 pirrodiazolico, ma si decompone soltanto al punto di fusione; 2° Il fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4 si trasforma nettamente nel carboacido (8), mentre per il fenil 1 metil 5 pirrodiazolo (9) non furono trovate le condizioni opportune per trasformarlo nell'acido corrispondente.

Debbo però notare che il parallelismo fra gli acidi pirrodiazol 2.4 carbonici e gli acidi benzol-carbonici si manifesta quando il nucleo

(1) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, 2° s., pag. 461; 1892, vol. I, 1° s., pag. 18.
(2) J. Bladin, Berichte. vol. XXV, pag. 744.
(3) H. Pechmann e O. Baltzer, L. Ann., vol. CCLXII, pag. 314.
(4) J. Bladin, Berichte, vol. XXV, pag. 1412.
(5) J. Bladin, Berichte, vol. XXIII, pag. 1810, 3785.
(6) G. Young, Journ. Chem, Soc. Trans., vol. LXXI, pag. 311.
(7) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1890, vol. VI, 2° sem., pag. 209.
(8) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, 2° sem., pag. 461.
(9) J. Bladin, Berichte, vol. XXIII, pag. 1818.

benzolico contiene gruppi sostituenti elettronegativi; infatti gli acidi benzoici diossi, triossi, e trinitro, per semplice riscaldamento danno i diossi, triossi e trinitro benzoli; e l'acido mellitico $C^6(CO^2H)^6$, dà l'anidride dell'acido piromellitico $C^6H^2(CO^2H)^4$.

Inoltre, il nucleo del pirrodiazolo 2.4 è, sotto questo punto di vista, anche più elettronegativo del nucleo pirrazolico 2, perchè gli acidi fenil 1 pirrazol-monocarbossilici fondono senza decomposizione, e gli acidi fenil 1 pirrazol-bi e tri-carbossolici sono discretamente stabili [1]. Gli ossi e specialmente i biossi pirrodiazoli 2.4 hanno il comportamento dei polifenoli, perchè si sciolgono anche nei carbonati alcalini (gli ossi a caldo e i biossi a freddo), però i primi, come il fenolo, sono riprecipitati facilmente dall'anidride carbonica.

I derivati alchilici degli ossi 5 pirrodiazoli [2], che hanno probabilmente il radicale alchilico unito per mezzo dell'ossigeno, si comportano rispetto agli acidi come eteri fenolici, e rispetto agli alcali come eteri carbossilici: cioè si dissociano cogli acidi e cogli alcali, mentre gli eteri fenolici resistono all'azione di quest'ultimi.

Un'altra reazione per la quale gli ossi-pirrodiazoli [3] non si comportano perfettamente come i fenoli è quella del pentasolfuro di fosforo, che riduce i primi in pirrodiazoli e converte i secondi in tiofenoli [4]. Mentre fra gli ossi-derivati del pirrodiazolo 2.4 e quelli del pirrazolo 2 esiste una grande analogia, perchè, quantunque essi offrano una forte resistenza ai comuni riducenti, pure vengono facilmente ridotti dal pentasolfuro di fosforo [5].

La trasformazione degli ossi e dei biossipirrodiazoli 2.4 in cloro o bicloro pirrodiazoli, per azione dei cloruri e dell'ossicloruro di fosforo [6], è analoga a quella delle ossipiridine, ossi-chinoline e

(1) L. Claisen e N. Stylos, Berichto, vol. XXI, pag. 1141-1144; L. Claisen e P. Roosen, vol. XXIV, pag. 1888; L. Knorr e H. Laubmann, Berichte, vol. XXII, pag. 179 e 180; L. Balbiano, Berichte, vol. XXIII, pag. 1449; A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, 1° sem., pag. 270-271; O. Severini, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, pag. 877-882; L. Balbiano ed O. Severini, Gazz. Chim., vol. XXIII, parte 1ª, pag. 309-355; L. Balbiano e G. Marchetti, Gazz. Chim., vol XXIII, parte 1ª, pag. 490.

(2) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1890, vol. VI, 2° sem, pag. 210.

(3) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1890, vol. VI, 2° sem., pag. 212.

(4) Il fenolo col tri e col penta solfuro di fosforo genera anche eteri fosforati e si trasforma parzialmente in benzolo (A. Geuther, L. Ann., vol. CCXXI, pag. 57).

(5) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII; 1° sem., pag. 269.

(6) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1897, vol. VI, 1° sem., pag. 114, 217; A. Cleve, Berichte, vol. XXIX, pag. 2671.

nitrofenoli, in cloro-piridine, cloro-cbinoline e cloro-nitro benzoli. Il cloro nei cloro-pirrodiazoli 2.4 è tenacemente saldato al nucleo quasi come il cloro nelle cloro-benzine.

Gli ossi 5 pirrodiazoli 2.4 (¹) sono analoghi al piridone (²), al carbostirile (³) ed all'isatina (⁴) perche formano come questi due serie di derivati alchilici, una ossidrilica labile ed una imminica stabile.

L'ossidazione con acqua ossigenata del tio 3 pirrodiazolo 2.4 conduce al pirrodiazolo 2.4 (⁵), analogamente alla tiogliossalina che da gliossalina (pirrazolo 3) (⁶), e non ad un acido solfonico come per i tio-fenoli.

Ciò dimostra che il solfossile si distacca dal nucleo pirrodiazolico più facilmente del carbossile; e non è improbabile che effettuando l'ossidazione del tio-pirrodiazolo in soluzione debolmente alcalina si possa almeno ottenere il sale dell'acido pirrodiazol-solfonico. Questo sale solfonico ed i nitro-pirrodiazoli ora sconosciuti avrebbero una grande importanza per dimostrare con nuovi argomenti le grandi analogie del pirrodiazolo 2,4 colla benzina.

Però, se non sono stati fatti tentativi per ottenere i nitro-derivati del pirrodiazolo (col gruppo NO^2 saldato al nucleo per i carboni 3 e 5), si conosce il metil 3 amido 5 pirrodiazolo 2.4 e l'azoderivato corrispondente (⁷).

A tal fine sarebbe pure assaï interessante tentare sopra i due metini del pirrodiazolo 2.4 altre reazioni proprie dei cicli aromatici, specialmente quelle dei diazo, quelle che conducono, partendo dagli idrocarburi fondamentali, alla sintesi degli omologhi, dei carboacidi, dei fenoli, dei cetoni, ecc., e quelle degli amido-composti, partendo dai fenoli.

Tra i pirrodiazoli 2.4, i pirrazoli 2, o 3 e la piridina esiste inoltre

(¹) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1890, vol. VI, 2° sem., pag. 210.

(²) L. Haitinger od A. Liebeu, Monatsh. f. Chem., vol. VI, pag. 307; H. v. Pechmann e O. Baltzer, Berichte, voi. XXIV, pag. 3144.

(³) P. Friedländer e H. Ostermaier, Berichte, vol. XIV, pag. 1917, vol. XV, pag. 335; P. Friedländer e A. Weinberg, vol. XVIII, pag. 1528; P. Friedländer o F. Müller, vol. XX, pag. 2009.

(⁴) A. Baeyer e S. Oekonomides, Berichte, vol. XV, pag. 2093; A. Bayer, Berichte, vol. XVI, pag. 2188.

(⁵) M. Freund, Berichte, voi. XXIX, pag. 2185.

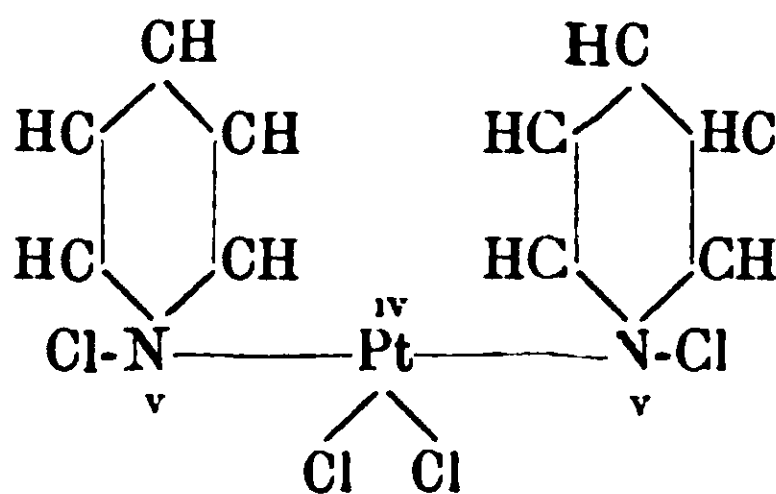
(⁶) W. Marckwald, Berichte, voi. XXV, pag. 2361.

(⁷) J. Thiele e K. Heidenreich, Berichte, voi. XXVI, pag. 2599.

una certa analogia nel comportamento caratteristico dei loro cioroplatinati.

I cloroplatinati di fenil 1 pirrodiazolo, di fenil 1 metil 3 pirrodiazolo ([1]), quelli di o. e p-tolil 1 di α e β-naftil 1 pirrodiazolo ([2]) e quello di difenil 1.5 pirrodiazolo ([3]) bolliti con acqua si trasformano, analogamente a quelli, della piridina ([4]), dei pirrnzoli 2 ([5]) o della gliossalina ([6]) nei *tetracloroplato-pirrodiazoli* per eliminazione di due *molecole di acido cloridrico.* Riscaldati invece in stufa, intorno a 180°, perdono quattro molecole di acido cloridrico, e si trasformano nei *bicloroplato-pirrodiazoli* analogamente ai soli cloroplatinati pirrazolici, poichè quelli di piridina e di gliossalina non perdono le quattro molecole di acido cloridrico. La tendenza del platino di saldarsi ai nuclei carbazotati è stata evidentemente dimostrata dal prof. Balbiano, per il gruppo del pirrazolo 2, con il cloroplatinato di pirrazolo ed i cloroplatinati dei pirrazoli sostituiti rappresentanti tutte le modalità di sostituzione. Tutti i cloroplatinati pirrazolici eliminano quattro molecole di acido cloridrico per trasformarsi nei bicloroplato-pirrazoli e che anche il cloroplatinato di un pirrazolo completamente sostituito, cioè del fenil-dimetiletil-pirrazolo, $C^3N^2.C^6H^5.(CH^3)^2C^2H^5$, subisce la medesima reazione, poichè l'ossigeno atmosferico concorre a distaccare un metile sotto forma di aldeide metilica.

Se si ammette per il composto plato-piridico di Anderson la struttura assegnatagli da C. W. Blomstrand ([7]):

```
        CH                  HC
       /  \                /  \
    HC      CH          HC      HC
    |       |           |       |
    HC      CH          HC      CH
      \    /      IV      \    /
      Cl-N --------Pt-------- N-Cl
         V        /  \        V
                Cl    Cl
```

([1]) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, 2° sem., pag. 162.

([2]) Pellizzari e Massa, Gazz. chim., vol. XXVI, parte 2ª, pag. 417, 420, 423, 425.

([3]) G. Young, Journ. Chem., Soc. Trans., vol. LXVII, pag. 1070.

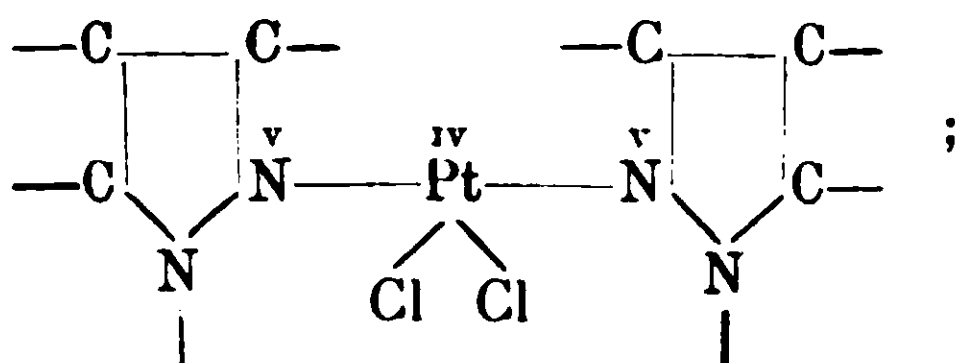
([4]) Anderson L., Ann., vol. XCVI, pag. 200.

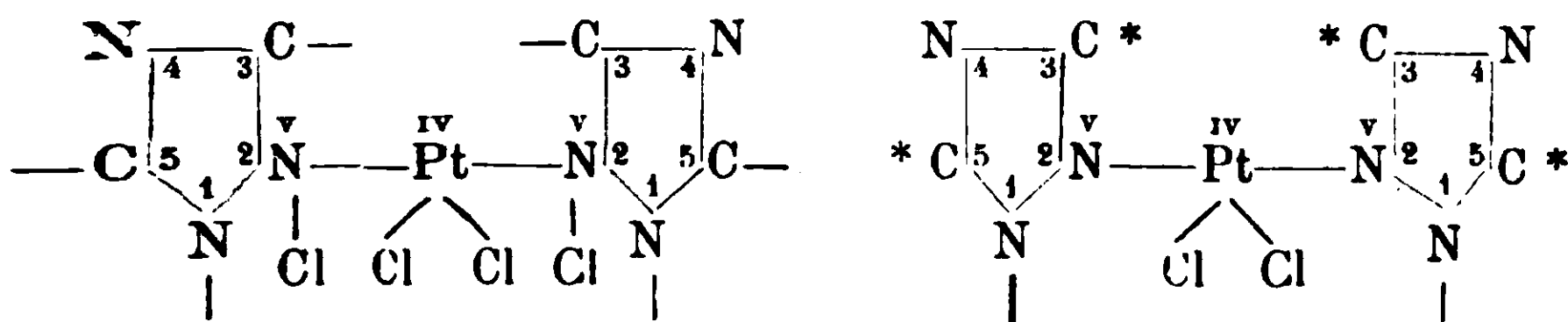
([5]) L. Balbiano, Rend. Acc. Lincei, serie 5ª, vol. I, pag. 366; vol. II, pag. 197; Atti Acc. Lincei, anno CCLXXXVII, pag. 411; A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, 2° sem., pag. 157.

([6]) L. Balbiano, Gazz. chim., vol. XXIV, parte 2ª, pag. 101.

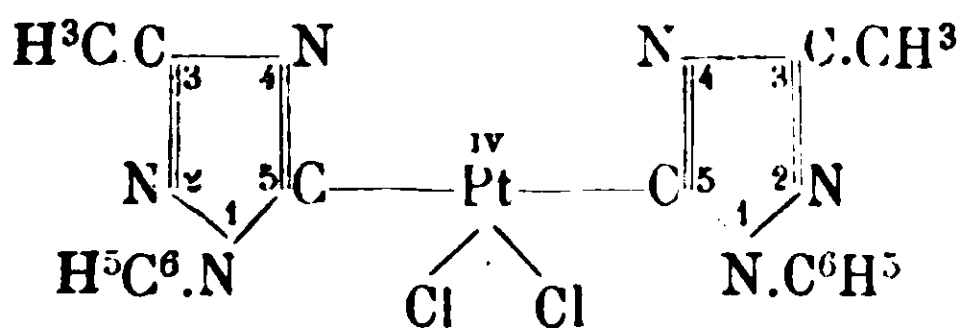
([7]) " Die chimie der Jeztzeit ", pag. 409.

e si accetta quella proposta dal prof. Balbiano [1] per i dicloro-plato-pirrazoli:

```
—C——C—        —C——C—
 |    |         |    |
 |    v   IV    v    |
—C    N———Pt———N     C—     ;
  \  /    / \    \  /
   N     Cl Cl    N
   |              |
```

cioè che il platino sia tetravalente e saldato all'azoto pentavalente, i tetracloroplato ed i bicloroplato-pirrodiazoli 2.4 si devono rappresentare così:

```
 N———C—          —C———N          N———C *            * C———N
 |4  3|           |3  4|         |4  3|              |3  4|
 |    v   IV      v    |         |    v      IV      v    |
—C 5 2 N———Pt———N 2 5 C—       * C 5 2 N———Pt———N 2 5 C *
   \1/   |  / \  |  \1/            \1/      / \      \1/
    N   Cl Cl Cl Cl  N              N      Cl Cl      N
    |                |              |                 |
```

(L'asterisco indica che l'atomo d'idrogéno eliminatosi col cloro può provenire tanto dal carbonio 3 quanto da quello 5).

Mi sembrò possibile che il platino nei bicloroplato-pirrodiazoli, fosse saldato al carbonio al posto dell'idrogeno eliminatosi sotto-forma di acido cloridrico, e perciò rappresentai il bicloroplato-bis-fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4 collo schema [2].

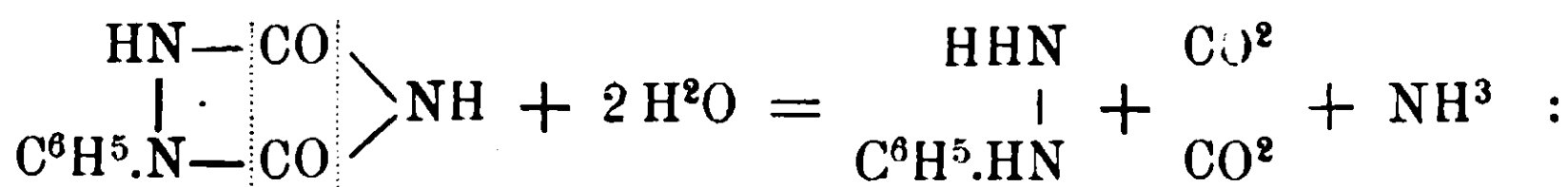
```
 H3C.C———N                 N———C.CH3
     ‖3  4‖                ‖4  3‖
     ‖    ‖      IV        ‖    ‖
     N 2 5 C———Pt———C 5 2 N
       \1/        / \       \1/
  H5C6.N        Cl   Cl       N.C6H5
```

Però la grande mobilità dell'idrogeno e delle valenze nei nuclei carboazotati, la tendenza dell'azoto basico a divenire pentavalente, l'affinità del platino per l'ammoniaca e per i composti che ne contengono un suo residuo, e specialmente il fatto che mentre i clo-

[1] Atti Acc. Lincei, anno CCLXXXVII, pag. 542.

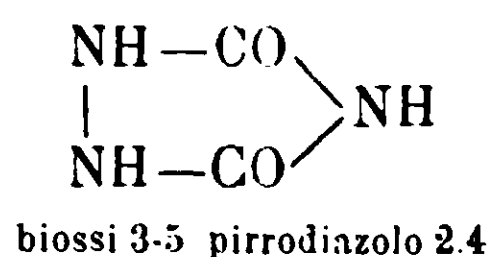
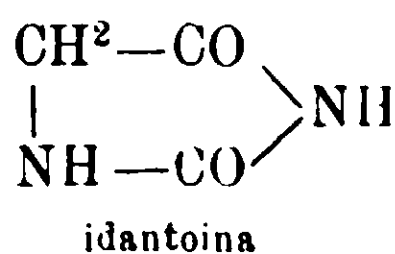
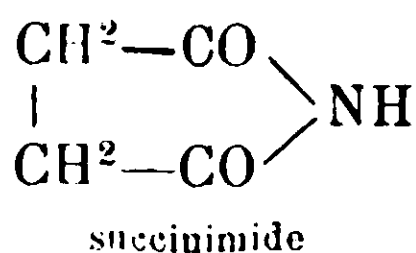
[2] A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891. vol. VII, 2° sem., pag. 161.

roplatinati dei pirrodiazoli 2.4 o dei pirrazoli 2, che contengono il residuo dell'idrazina, eliminano quattro molecole di acido cloridrico, quelli di piridina e di gliossalina, che invece non contengono questo residuo, eliminano soltanto due di acido cloridrico, fa ritenere giusta l'ipotesi del prof. Balbiano. Pertando si deve ammettere che il platino si salda all'azoto del residuo idrazinico dei pirrazoli e dei pirrodiazoli, formando i derivati di un ammonio complesso, piuttosto che un composto carbo-platinico.

La caratteristica stabilità del nucleo del pirrodiazolo 2.4 va gradualmente diminuendo dai derivati non idrogenati a quelli del tipo tetraidro specialmente se contengono ossigeno. Mentre il pirrodiazolo ed i suoi omologhi, generalmente bollono inalterati, offrono una relativa resistenza all'azione degli acidi e degli alcali e, come è stato dimostrato per alcuni omologhi, il loro nucleo resiste anche all'acido permanganico; invece gli urazoli, o biossi 3.5 pirrodiazoli 2.4, facilmente per azione del calore e dei suddetti agenti si decompongono profondamente: così l'urazolo ([1]) fonde decomponendosi ed il fenilurazolo per azione della potassa alcoolica si scinde in fenilidrazina, ammoniaca ed acido carbonico ([2]):

$$\begin{matrix} HN-CO \\ | \\ C^6H^5.N-CO \end{matrix} \!\!>\! NH + 2H^2O = \begin{matrix} HHN \\ | \\ C^6H^5.HN \end{matrix} + \begin{matrix} CO^2 \\ \\ CO^2 \end{matrix} + NH^3 \ :$$

Pertanto i biossi-pirrodiazoli rassomigliano piuttosto ai composti ureici dai quali invero provengono. Dai seguenti schemi apparisce poi la parentela del biossi 3.5 pirrodiazolo 2.4 coll'idantoina e colla succinimide, dalle quali ipoteticamente si può far discendere per sostituzione dei metileni col residuo imminico:

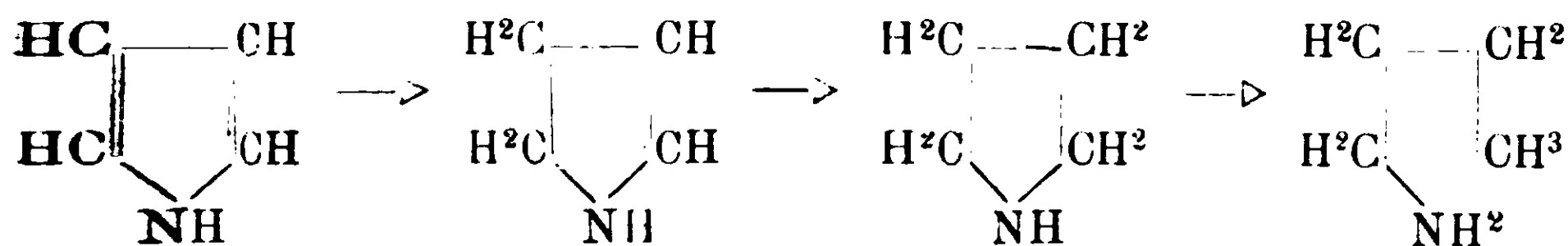
$$\begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix} \!\!>\! NH \qquad \begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \!\!>\! NH \qquad \begin{matrix} NH-CO \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \!\!>\! NH$$

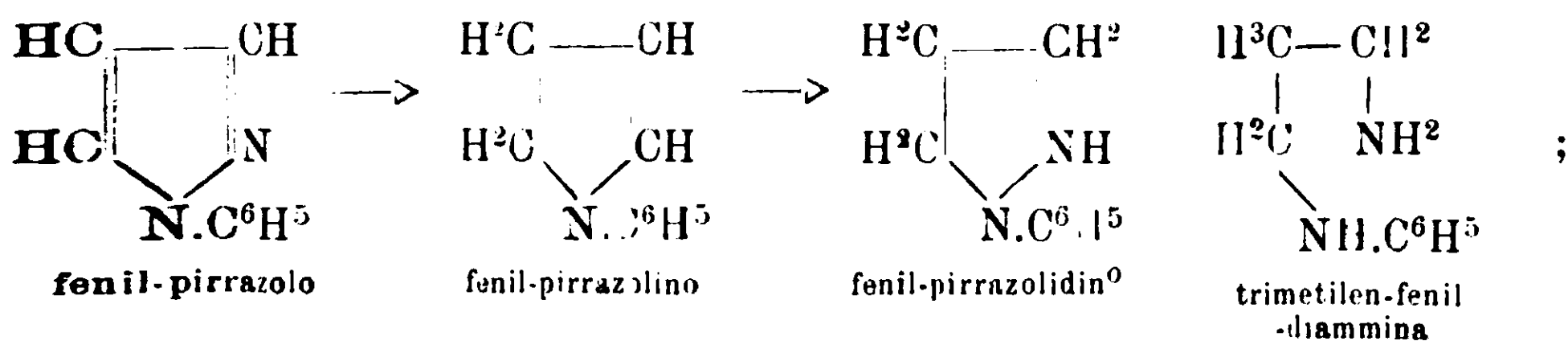
succinimide — idantoina — biossi 3-5 pirrodiazolo 2.4

In quanto all'idrogenazione dei pirrodiazoli 2.4 ed ai pirrodiazoli

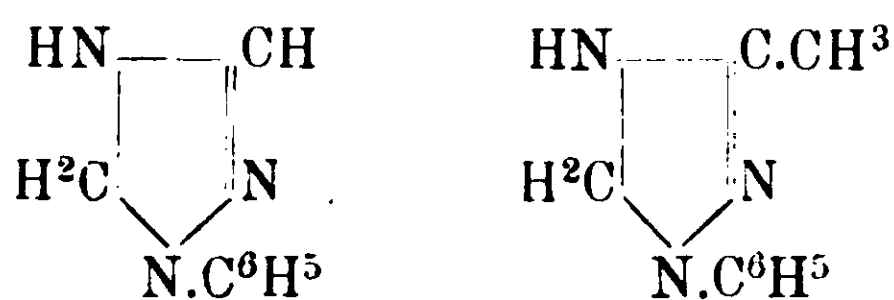
([1]) Pellizzari, loc. cit.

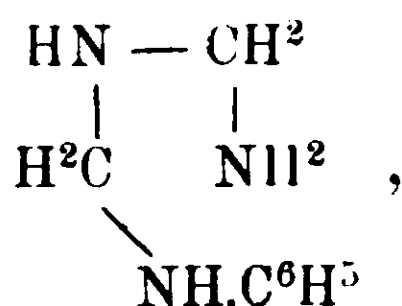
([2]) J. Thiele e K. Schleussner, L. Ann., vol. CCXCV, pag. 170.

idrogenati mancano esperienze e termini per poter far confronti col pirrolo e col pirrazolo 2. Infatti per il pirrolo sono noti i passaggi alla pirrolina, alla pirrolidina, ed alla butilammina normale (¹):

```
HC ——— CH          H²C ——— CH          H²C ——— CH²         H²C ——— CH²
 ||     ||    —>    |       ||    —>    |       |     —>    |       |
HC      CH         H²C      CH         H²C      CH²        H²C      CH³
  \    /             \     /             \     /             \
   NH                  NH                  NH                  NH²
```

e per il fenil-pirrazolo 2 si conoscono gli analoghi composti:

```
HC ——— CH          H²C ——— CH          H²C ——— CH²         H³C — CH²
 ||     ||    —>    |       ||    —>    |       |           |      |
HC      N          H²C      CH         H²C      NH         H²C    NH²      ;
  \    /             \     /             \     /             \
   N.C⁶H⁵             N.C⁶H⁵              N.C⁶H⁵              NH.C⁶H⁵
fenil-pirrazolo    fenil-pirrazolino   fenil-pirrazolidino  trimetilen-fenil
                                                            -diammina
```

mentre per il pirrodiazolo 2.4 è dubbia l'esistenza, come è stato detto, (pag. 9 e 47 della mia memoria in principio citata) del fenil-pirrodiazolino e del fenil-metil-pirrodiazolino:

```
HN ——— CH            HN ——— C.CH³
 |      ||            |      ||
H²C     N     .      H²C     N
  \    /               \    /
   N.C⁶H⁵               N.C⁶H⁵
```

e riguardo alla diammina:

```
HN — CH²
 |     |
H²C   NH²   ,
  \
   NH.C⁶H⁵
```

che dovrebbe formarsi nell'idrogenazione del fenil 1 pirrodiazolo 2.4 per apertura del nucleo, invece si ottennero i prodotti della sua

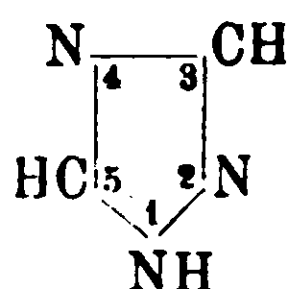
(¹) G. Ciamician e P. Magnaghi, Gazz. Chim., vol. XV, pag. 481.

decomposizione (anilina e metilammina) per completa idrogenazione [1].

Quantunque il numero degli atomi d'azoto faccia prevedere che il nucleo del pirrodiazolo 2.4 non si presta all'idrogenazione come quello del pirrazolo 2 [2], pure intendo continuare lo studio dell'idrogenazione dei pirrodiazoli con mezzi di riduzione più appropriati, per esempio coll'elettrolisi.

Concludendo per il gruppo del pirrodiazolo 2.4 si ha dunque quel complesso di reazioni che sono proprie della benzina, della piridina e del pirrazolo 2.

La forma ciclica ammessa per il pirrodiazolo 2.4,

```
N———CH
|4  3|
HC 5  2 N     ,
  \ 1 /
   NH
```

fa prevedere diversi casi d'isomeria, cioè:

i tre derivati monosostituiti: X1, X3, e X5;

i tre derivati bisostituiti con due residui uguali: $X^2$1.3, $X^2$1.5, e $X^2$3.5;

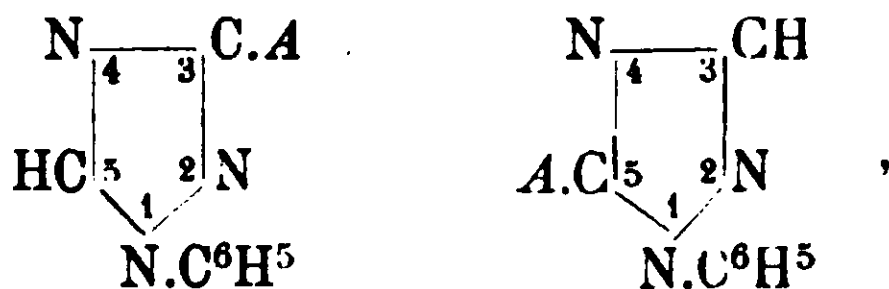
i sei derivati bisostituiti con residui diversi: X1.Y3, X1.Y5, Y1.X3. Y1.X5, X3.Y5, e Y3.X5;

il derivato trisostituito con i tre residui uguali: $X^3$1.3.5;

i tre derivati trisostituiti con due residui uguali: $X^2$1 e 3.Y5, $X^2$1 e 5.Y3, e $X^2$3 e 5.Y1;

i sei derivati trisostituiti con tre residui diversi: X1.Y3.Z5, X1.Z3.Y5, Y1.X3.Z5. Y1.Z3.X5, Z1.X3.Y5, e Z1.Y3.X5.

Tale formola è anche confermata dall'esistenza di alcune serie complete di derivati isomeri. Così la teoria prevede dal fenil 1 pirrodiazolo 2.4 per sostituzione di un idrogeno metinico i due isomeri:

```
N———C.A              N———CH
|4  3|               |4  3|
HC 5  2 N          A.C 5  2 N     ,
  \ 1 /                \ 1 /
  N.C6H5               N.C6H5
```

[1] A. Andreocci e N. Castoro, Rend. Acc. Lincei, 1896, vol. V, 2° sem, pag. 343.

[2] Le interessantissime ricerche sull'idrogenazione dei pirrodiazoli 2 sono riunite nella Memoria del prof. Balbiano "Sulle relazioni fra pirrazolo, pirrolo e piridina" Atti dei Lincei, qui già citata a pag. 6.

e per sostituzione degli idrogeni metinici con due radicali uguali: il solo derivato :

```
N ——— C.A
 |4  3|
 |    |
A.C 5  2 N
   \ 1 /
   N.C6H5
```

Infatti l'esperienza lo conferma, poichè esistono *due ossi-derivati:* il fenil 1 ossi 3 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 274° [1], ed il fenil 1 ossi 5 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 183° [2]; *due cloro-derivati:* il fenil 1 cloro 3 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 54° [3], ed il fenil 1 cloro 5 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 76° [4]; *due metil-derivati:* il fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 87° [5], ed il fenil 1 metil 5 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 191° [6]; *un biossi-derivato:* il fenil 1 biossi 3.5 pirrodiazolo 2.4, fusiblle a 262° [7]; *un bicloro-derivato:* il fenil 1 bicloro 3.5 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 96° [8]; *un bitio-derivato:* il fenil bitio 3.5 pirrodiazolo 2-4, fusibile a 245 [9]; *un biimmido-derivato:* il fenil biimmino 3.5 pirrodiazolo 2.4, fusibile a 175° [10].

Per derivati pirrodiazolici trisostituiti e l'esperienza ci offre un gran numero d'esempi, dei quali, oltre i quattro ultimi composti già citati, rammenterò:

il fenil 1 metil 3 ossi 5 pirrodiazolo [11]; il fenil 1 metil 3 cloro 5 pirrodiazolo [12];

il fenil 1 cian 3 metil 5 pirrodiazolo [13]; il difenil 1.5 ossi 3 pirrodiazolo [14]; l'etil-etilimmino-tio-pirrodiazolo, ecc. [15].

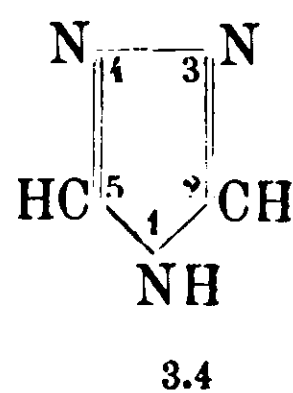
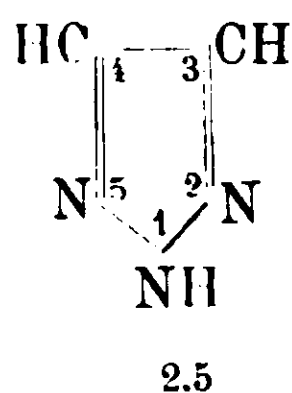
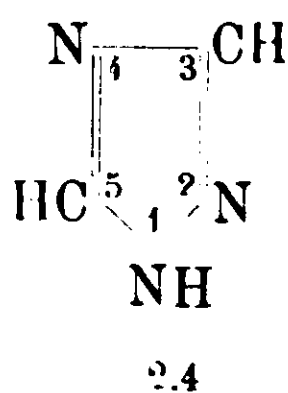
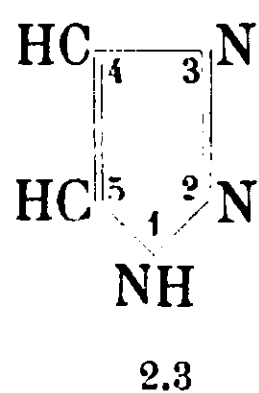
(1) O. Widman, Berichte, vol. XXVI, pag. 2613.
(2) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1889, vol. V, 2° sem., pag. 115.
(3) A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei, 1807, vol. VI, 1° som., pag. 225.
(4) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1897, voi VI, 1° sem., pag. 118, 221.
(5) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei. 1890, vol. VI, 2° som., pag. 212.
(6) Bladin, Berichte. voi. XVIII, pag. 1547; vol. XIX. pag. 2602; E. Bamberger e l' De Gruyter, Berichte, vol. XXVI, pag. 2388.
(7) Pinner, Berichte, vol. XX, pag. 2358.
(8) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1897, vol. VI, 1° sem., pag. 119 e pag. 223.
(9) M. Frennd e H. Imgnrt, Berichte, vol. XXVIII, pag. 949.
(10) G. Pellizzari, Gazz. chim., rol. XXI, parte 2ª, pag. 141.
(11) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1889, vol. V, 2° sem., pag. 115.
(12) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1897, vol. VI, pag. 119, 1° sem., pag. 223.
(13) Bladin, Berichte, rol. XVIII, pag. 1545.
(14) G. Young, Joorn. Chem. Soc. Trans., vol. LXVII, pag. 1063.
(15) M. Frennd, Berichte, vol. XXVII, pag. 1775.

Però nessuna serie isomerica dei derivati bisostituiti con due radicali uguali è completa; per esempio, dei tre difenil-pirrodiazoli possibili, 1.3, 1.5 e 3.5, si conosce il primo ([1]) e probabilmente anche l'ultimo ([2]). Così nessuna serie isomerica di derivati monosostituiti è completa, si conosce soltanto per ciascuna uno dei tre isomeri: 1, 3 e 5. Però non sarebbe difficile completare la serie dei derivati metilici, quantunque si conosca il solo metil 3 pirrodiazolo 2.4 ([3]), perchè il metil 1 pirrodiazolo potrebbe essere ottenuto dai composti metallici del pirrodiazolo 2.4 e joduro di metile; il metil 5 pirrodiazolo 2.4 per eliminazione del gruppo SH (con acqua ossigenata) dal metil 5 tio 3 pirrodiazolo 2.4 di M. Freund ([4]) ed il metil 3 pirrodiazolo 2.4 potrebbe essere riottenuto per eliminazione del gruppo NH^2 dal metil 3 ammino 5 pirrodiazolo di J. Thiele ([5]).

Pur nondimeno i primi esempî di serie complete sono sufficienti per dimostrare come l'esperienza conferma le isomerie previste dalla struttura ciclica adottata per il pirrodiazolo 2.4.

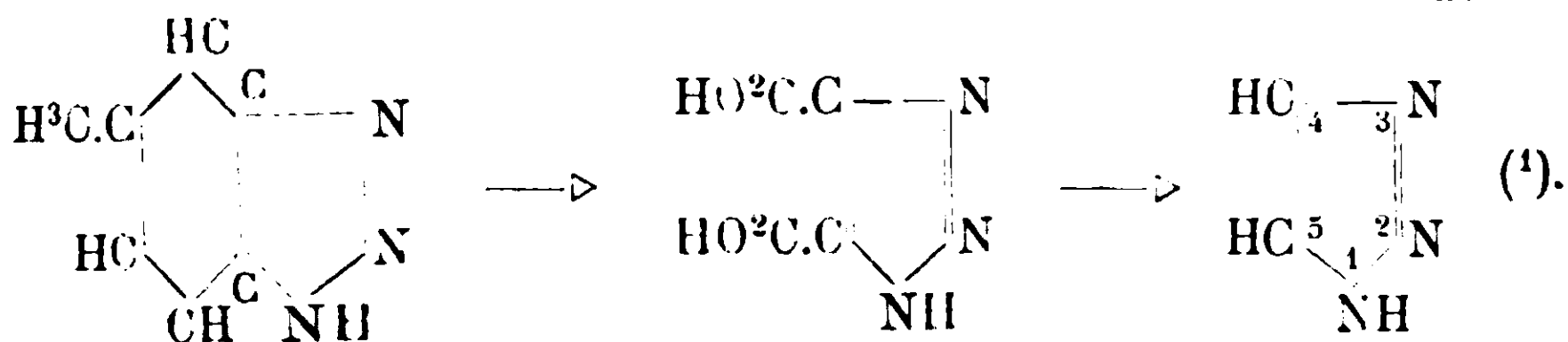
Ora parlerò degli isomeri del pirrodiazolo 2.4.

Dei quattro pirrodiazoli preveduti dalla teoria:

HC—N HC N NH	N—CH HC N NH	HC—CH N N NH	N—N HC CH NH
2.3	2.4	2.5	3.4

si conoscono, oltre il pirrodiazolo 2.4, i pirrodiazoli 2.3 e 2.5.

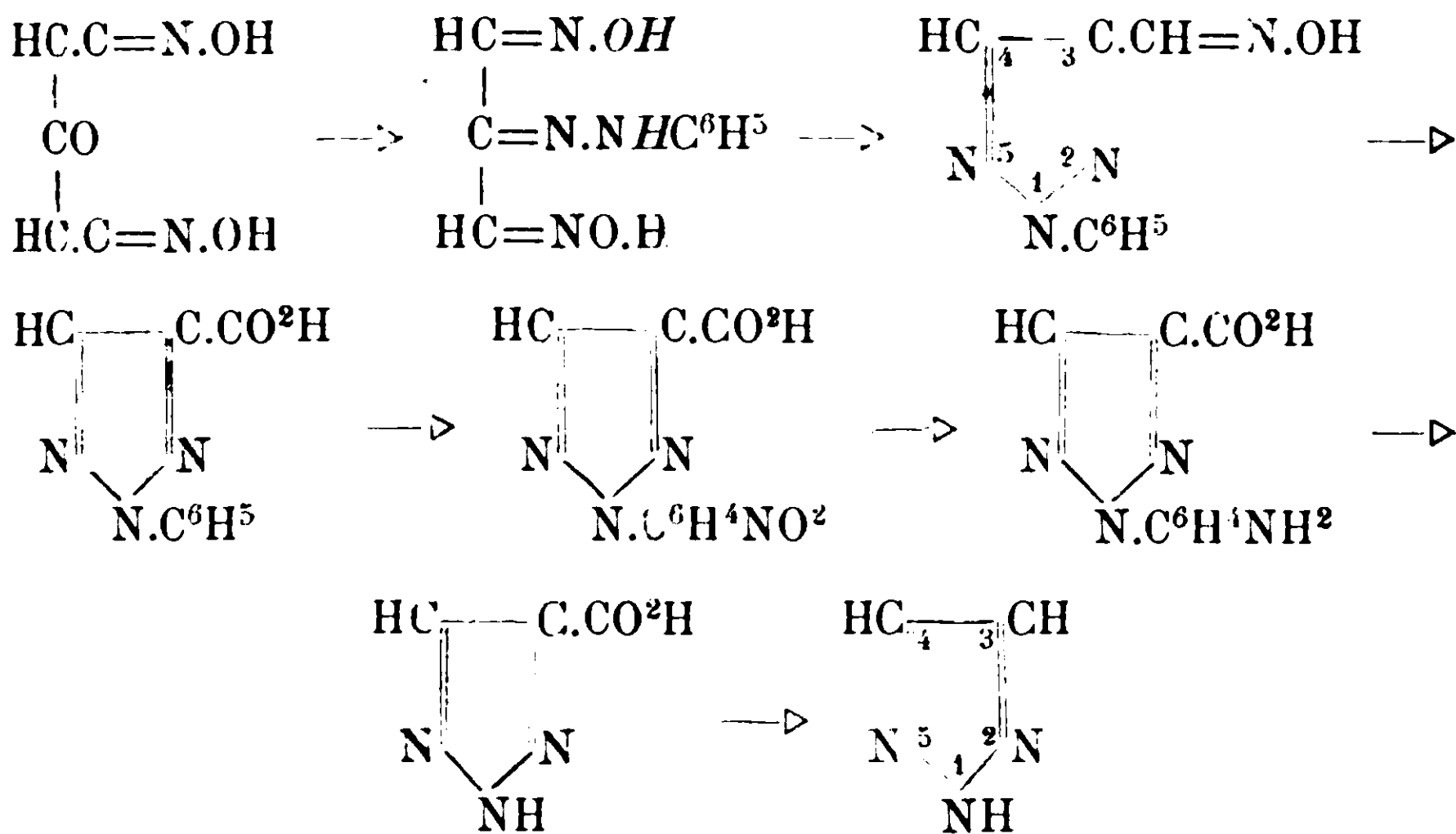
Il pirrodiazolo 2.3 fu ottenuto da J. A. Bladin ([6]) riscaldando l'acido bicarbo-pirrodiazolo 2.3, che si forma per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina dell'azimidotoluene:

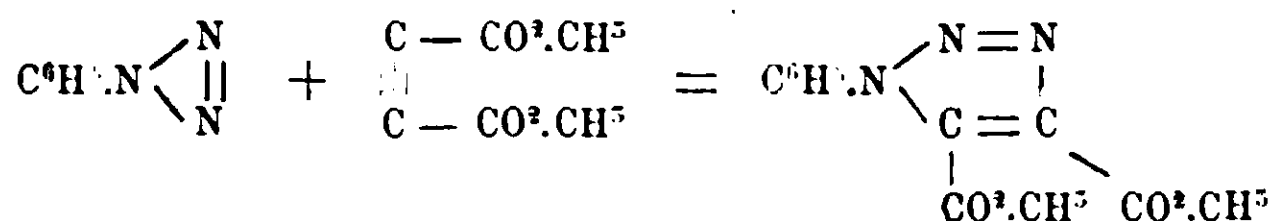
([1]) J. A. Bladin, Berichte, vol. XXII, pag. 801; G. Young, loco citato.
([2]) A. Pinner, Berichte, vol. XXVII, pag. 997.
([3]) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, 2° sem., pag. 461.
([4]) Berichte, vol. XXIX, pag. 2486.
([5]) J. Thiele e K. Heidenreich, Berichte, vol. XXVI, pag. 2599.
([6]) Berichte, vol. XXVI, pag. 545, pag. 2736.

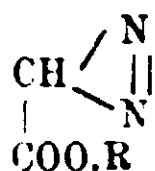
HC / C — N / $H^3C.C$ — HC — N / CH C NH ⟶ $HO^2C.C$ — N / $HO^2C.C$ — N / NH ⟶ HC_4 — $_3N$ / HC^5 $_1$ ^2N / NH [1].

Il pirrodiazolo 2.5 detto *osotriazolo* fu ottenuto da H. v. Pechmann ed O. Baltzer [2] partendo dall' acido citrico con una lunga serie di reazioni che si riassumono così: trasformazione del fenilidrazone del dinitrosoacetone in fenil 1 carbo 3 pirrodiazolo 2.5, ossidazione del fenile con permanganato potassico in soluzione alcalina, dopo avere introdotto un NH^2 nel nucleo benzolico, ed infine eliminazione d'anidride carbonica dal carbossile. Tali passaggi, dal dinitroso acetone, sono indicati dagli schemi:

HC.C=N.OH / CO / HC.C=N.OH ⟶ HC=N.*OH* / C=N.N*H*C^6H^5 / HC=NO.H ⟶ HC_4 — $_3$C.CH=N.OH / N^5 $_1$ ^2N / $N.C^6H^5$ ⟶

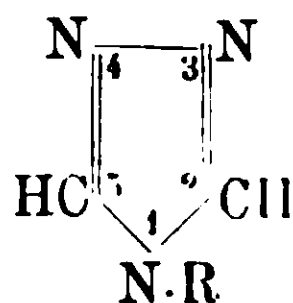
HC — $C.CO^2H$ / N N / $N.C^6H^5$ ⟶ HC — $C.CO^2H$ / N N / $N.C^6H^4NO^2$ ⟶ HC — $C.CO^2H$ / N N / $N.C^6H^4NH^2$ ⟶

HC — $C.CO^2H$ / N N / NH ⟶ HC_4 — $_3CH$ / N^5 $_1$ ^2N / NH

(1) È interessante la formazione di un derivato del pirrodiazolo 2.3 dalla biazobenzolimide e l'etere metilico dell'acido acetilendicarbonico (A. Michael, Journ. pr. Chem. N. F. volume XXXXVIII, pag. 94).

$C^6H^5.N<(N=N)$ + $C - CO^2.CH^3$ ⦙⦙⦙ $C - CO^2.CH^3$ = $C^6H^5.N<$ N = N / C = C / $CO^2.CH^3$ $CO^2.CH^3$

Questa sintesi è analoga a quella elegantissima dell'etere dell'acido tricarbopirrazolico effettuato da E. Buchner (Berichte, vol. XXII, pag. 842, 2165) coll'etere dell'acido acetilendicarbonico e l'etere dell'acido diazo-acetico:

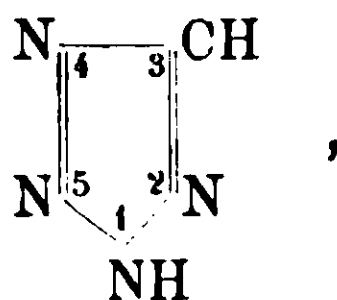
CH<(N=N) / COO.R

(2) L. Ann., vol. CCLXII, pag. 314.

Del pirrodiazolo 3.4 si conoscono probabilmente alcuni derivati, i quali secondo M. Freund (1) (che li ha ottenuti per eliminazione d'acqua dalle formiltio-semicarbazidi sostituite e quindi per eliminazione dello zolfo, con acqua ossigenata, dal tipo-pirrodiazolo formatosi nella prima razione) devono avere la seguente formola:

N — N
HC   CH
N·R

Alchil 1 pirrodiazoli 3.4

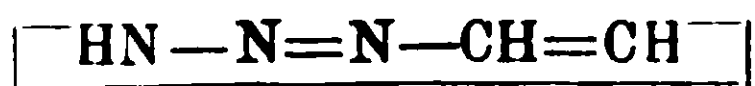
Il pirrodiazolo 2.4 differisce notevolmente nelle proprietà fisiche dai pirrodiazoli 2.3 e 2.5; infatti, mentre esso è solido e bolle a 260° questi ultimi sono oleosi, bollono ad una temperatura non molto superiore ai 200°.

Il pirrodiazolo 2.4 sembra essere più stabile degli altri due, perchè mentre il suo vapore rimane inalterato alla temperatura d'ebollizione della difenilammina (310°) e si ottiene teoreticamente dal suo carboacido (2), il pirrodiazolo 2.3 si genera dal rispettivo bicarboacido con parziale carbonizzazione del prodotto (3) ed il pirrodiazolo 2.5 si deve preparare riscaldando il carboacido moderatamente per evitare una esplosione (4). Il pirrodiazolo 2.4 è anche più stabile del pirrotriazolo 2.4.5.

N — CH
N   N ,
NH

poichè i composti ramico ed argentico di questo (5) ed il fenil 1 pirrotriazolo 2.4.5 (6) sono esplosivi, mentre il fenil 1 pirrodiazolo 2.4

(1) Berichte, vol. XXIX, pag. 2488-2486.
(2) A. Andreocci, Rend. Acc. Lincei, 1891, vol. VII, 2° sem., pag. 462.
(3) I. A. Bladin, loco citato.
(4) H. v. Pechmann e O. Baltzer (loco citato, pag. 820).
(5) J. A. Bladin, Berichte, vol. XXV, pag. 1418.
(6) J. A. Bladio, Berichte, vol. XVIII, pag. 2911.

distilla alla pressione ordinaria senza subire un'apparente decomposizione, e soltanto il composto argentico del pirrodiazolo 2.4 deflagra pér un brusco riscaldamento.

La grande rassomiglianza del pirrodiazolo 2.3 con il pirrodiazolo 2.5 e le sopra indicate differenze col pirrodiazolo 2.4, si devono attribuire alla loro costituziono; infatti i due primi pirrodiazoli differiscono fra loro soltanto per la posizione dell' idrogeno imminico e dei doppi legami:

|‾HN—N=N—CH=CH‾| pirrodiazolo 2.3 |‾N—NH—N=CH—CH‾|, pirrodiazolo 2.5

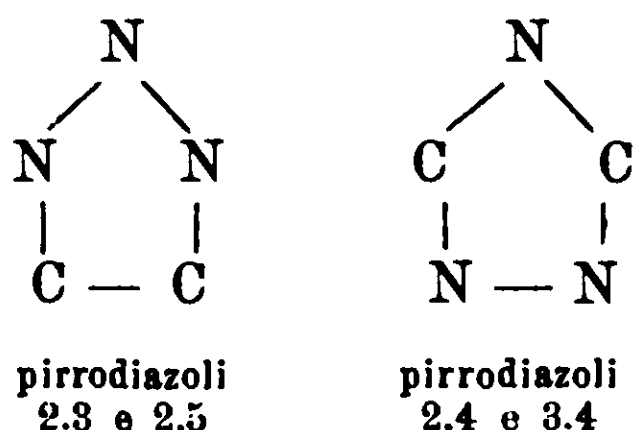
e forse perchè hanno gli azoti continui devono essere meno stabili del pirrodiazolo 2.4.

È pertanto probabile che il pirrodiazolo 3.4, ancora sconosciuto, si rassomiglierà nella stabilità al pirrodiazolo 2.4, perchè differisce soltanto da questo per la posizione dell' idrogeno imminico e dei doppi legami:

|‾HN—CH=N—N=CH‾| pirrodiazolo 3.4 |‾NH—N=CH—N=CH‾|. pirrodiazolo 2.4

Sarebbe perciò assai interessante passare dai composti di M. Freund sopracitati al pirrodiazolo 3.4, per eliminazione del radicale alchilico (posizione 1), specialmente coll' ossidazione che ha dato sempre buoni risultati quando è occorso di eliminare le catene laterali dai derivati del pirrodiazolo 2.4. Ma non è improbabile che gli alchil 1 pirrodiazoli 3.4 di Freund conducano invece al pirrodiazolo 2.4, come il tio-pirrodiazolo dello stesso Freund, al quale egli aveva invece attribuito la costituzione di un derivato del pirrodiazolo 3.4. Cosa che certo non desterebbe alcuna meraviglia, conosciuta la grande facilità colla quale l' idrogeno ed i radicali alcoolici possono emigrare da una posizione all'altra nei cicli carbazotati, come ho avuto già occasione di rammentare. Anzi per questo fatto i quattro pirrodiazoli si potrebbero considerare due a due, come forme tautomere derivanti dai due cicli, l'uno cogli azoti continui e l'altro cogli azoti alternati:

```
     N             N
    / \           / \
   N   N         C   C
   |   |         |   |
   C — C         N — N
```

pirrodiazoli 2.3 e 2.5 — pirrodiazoli 2.4 e 3.4

Tenuto conto della grande resistenza del nucleo del pirrodiazolo 2.4 all' azione del calore e degli ossidanti energici, come il permanganato potassico in soluzione acida, si può stabilire che fra gli eterocicli-pentadienici il primo posto per stabilità è occupato dal pirrodiazolo 2.4 e dal pirrazolo 2.

Nella serie degli azoli del pirrolo le proprietà basiche vanno sparendo dai pirrazoli al pirrotriazolo; infatti la gliossalina, o pirrazolo 3, ha proprietà basiche, il pirrazolo 2 ed i tre pirrodiazoli isomeri hanno reazione quasi neutra ed il comportamento di basi e di acidi deboli nel medesimo tempo, mentre il pirrotriazolo 2.4.5 si comporta come un vero acido.

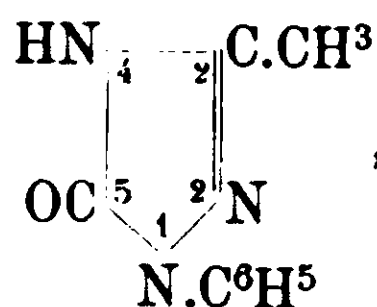
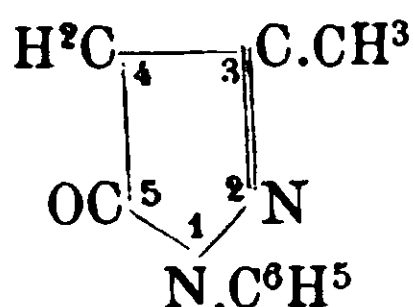
La successiva sostituzione dei metini del pirrolo coll' azoto determina anche un aumento del punto di ebollizione e di fusione, aumento che si rende anche più sensibile per la gliossalina, per il pirrodiazolo 2.4 e per il pirrotriazolo 2.4.5 che hanno gli azoti alternati, come qui risulta:

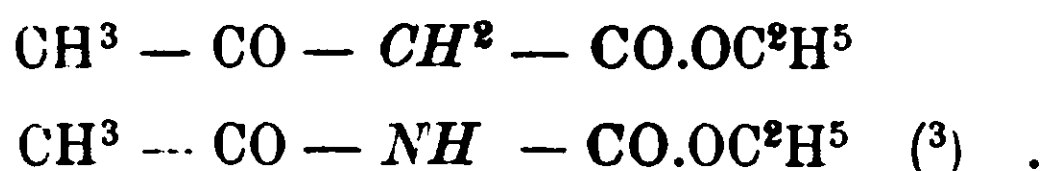
Pirrolo	bolle a 131°,	liquido	
Pirrazolo 2	187°,	fonde	70°
Pirrodiazolo 2.5. . . .	204°,	„	22°
Pirrodiazolo 2.3. . . .	209°,	liquido	
Pirrazolo 3	263°,	fonde	90°
Pirrodiazolo 2.4. . . .	260°,	„	121°
Pirrotriazolo 2.4.5 . . .		„	156°.

Molte sintesi dei derivati del pirrodiazolo 2.4 hanno un riscontro nelle sintesi dei pirrazoli, dei pirrotriazoli, delle triazine, *piridobiazoli*, e delle tetrazine, *piridotriazoli*, e mostrano l' analogia di struttura del pirrodiazolo 2.4 con questi cicli carbazotati.

Fra i numerosi esempî sceglierò i più notevoli.

Il fenil 1 metil 3 ossi 5 pirrazolo 2 ([1]) ed il fenil 1 metil 3 ossi 5 pirrodiazolo 2.4 ([2]),

$$\begin{array}{c} H^2C \overset{4\quad 3}{——} C.CH^3 \\ | \qquad\quad \| \\ OC^5 \ \ {}_1 \ \ {}^2N \\ N.C^6H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} HN \overset{4\quad 3}{——} C.CH^3 \\ | \qquad\quad \| \\ OC^5 \ \ {}_1 \ \ {}^2N \\ N.C^6H^5 \end{array},$$

si ottengono analogamente colla fenilidrazina dall'etere acetilatico e dall'acetiluretano, due sostanze di costituzione molto simile:

$$CH^3 — CO — \mathit{CH^2} — CO.OC^2H^5$$
$$CH^3 — CO — \mathit{NH} — CO.OC^2H^5 \quad (^3) \quad .$$

Per i pirrotriazoli 2.4.5 e 2.3.4 l'anologia dei metodi sintetici con quelli del pirrodiazolo 2.4 è assai evidente, perchè lè appropriate sostanze se reagiscono cogli acidi organici, o colle loro anidridi, danno i pirrodiazoli 2.4; se invece reagiscono coll'acido o coll'anidride nitrosa danno i derivati dei pirrotriazoli suddetti. Infatti la dicianofenilidrazina coll'anidride acetica genera il fenil 1 cian 3 metil 5 pirrodiazolo 2.4 ([4]) e coll'acido nitroso il fenil 1 cian 3 pirrotriazolo 2.4.5 ([5]):

([1]) L. Knorr, L. Ann. voi. CCXXXVIII, pag. 151.

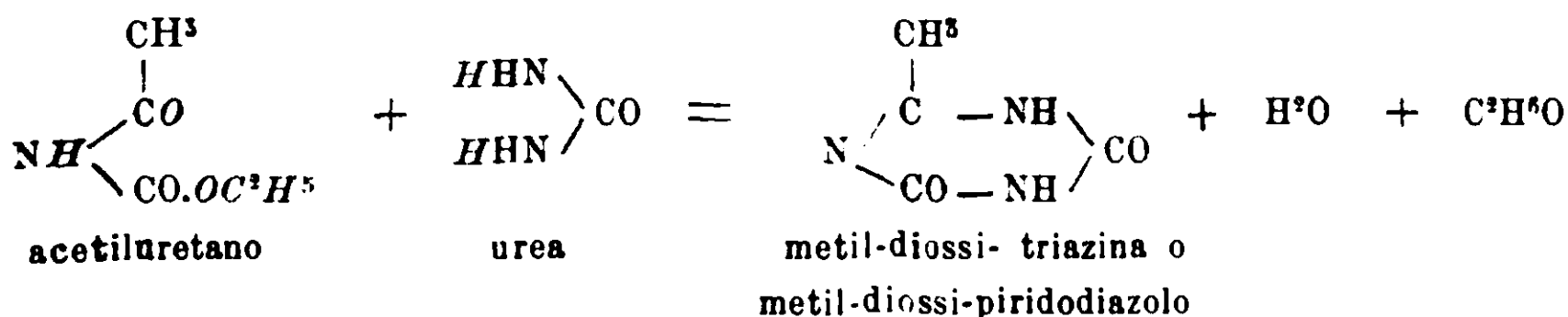
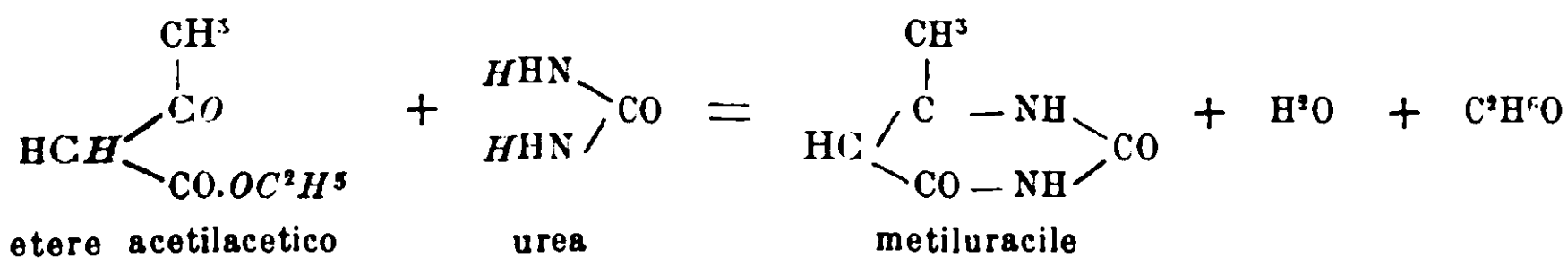
([2]) A. Andreecci, loco citato. Rend. Acc. Lincei, 1889, vol. V, 2° sem., pag. 115.

([3]) L'analogia fra l'acetiluretano e l'etere acetilacetico si manifesta anche in altre reazioni; così l'etere acetilacetico e l'urea danno il metiluracile, mentre l'acetiluretano coll'urea dà la metil diossi-triazina (A. Ostrogovich, Gazz. Chim., vol. XXV, parte II, pag. 442), come qui risulta:

$$HC\mathit{H}\begin{cases} CO(CH^3) \\ CO.\mathit{OC^2H^5} \end{cases} + \begin{matrix} \mathit{H}HN \\ \mathit{H}HN \end{matrix}\Big\rangle CO = HC\begin{cases} C(CH^3) — NH \\ CO — NH \end{cases}\Big\rangle CO + H^2O + C^2H^6O$$

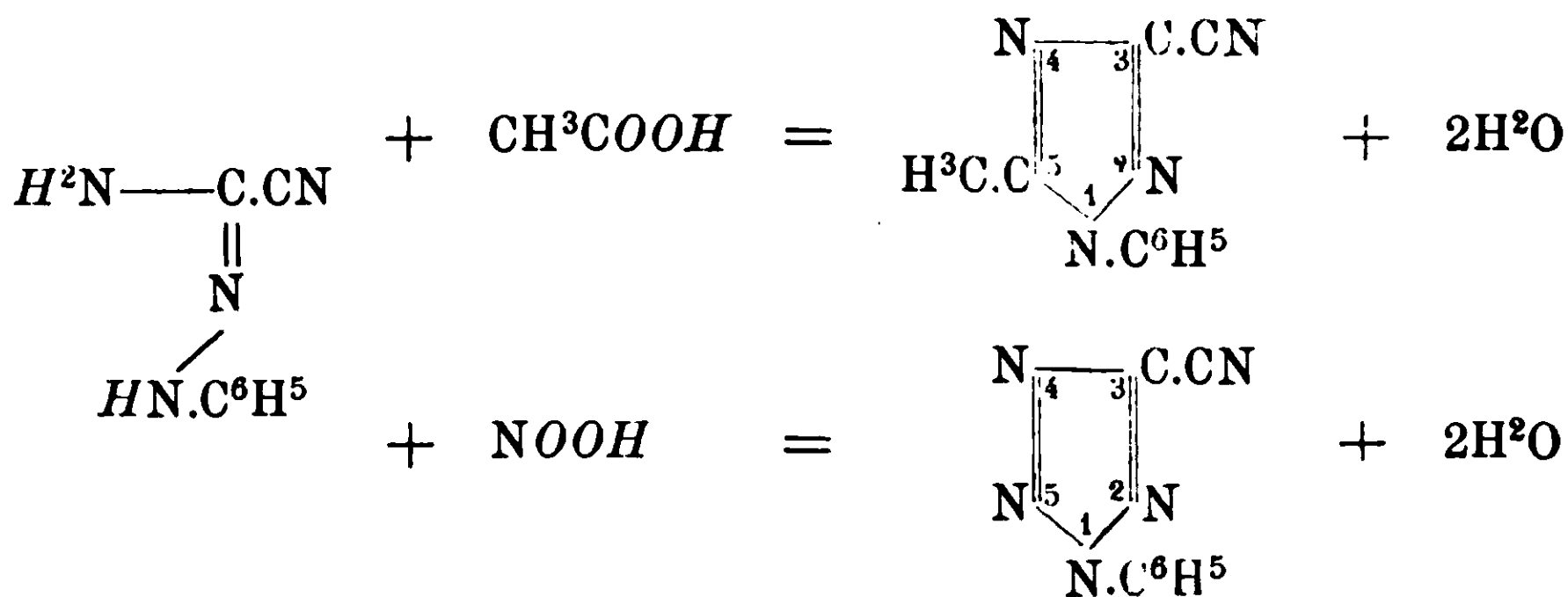
etere acetilacetico — urea — metiluracile

$$N\mathit{H}\begin{cases} CO(CH^3) \\ CO.\mathit{OC^2H^5} \end{cases} + \begin{matrix} \mathit{H}HN \\ \mathit{H}HN \end{matrix}\Big\rangle CO = N\begin{cases} C(CH^3) — NH \\ CO — NH \end{cases}\Big\rangle CO + H^2O + C^2H^6O$$

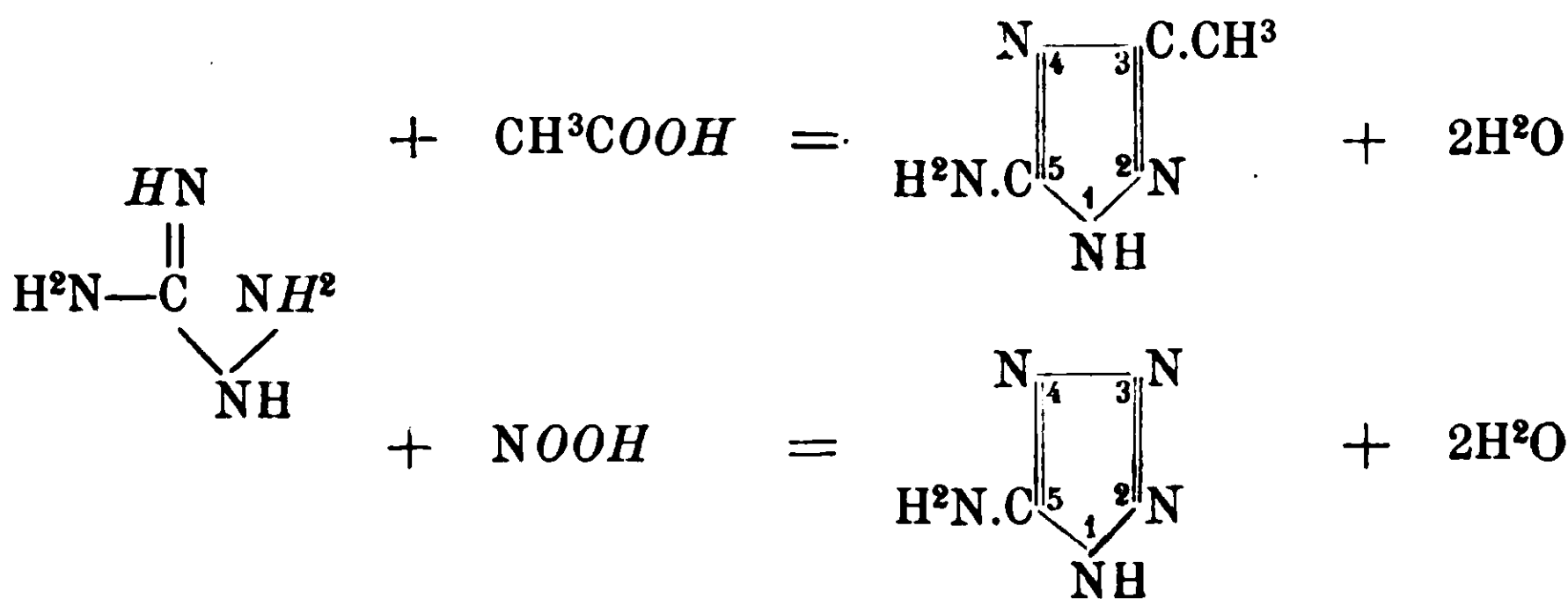
acetiluretano — urea — metil-diossi- triazina o metil-diossi-piridodiazolo

([4]) J. A. Bladin, Berichte, vol. XVIII, pag. 1544.

([5]) J. A. Blandin, Berichte, vol. XVIII, pag. 2907.

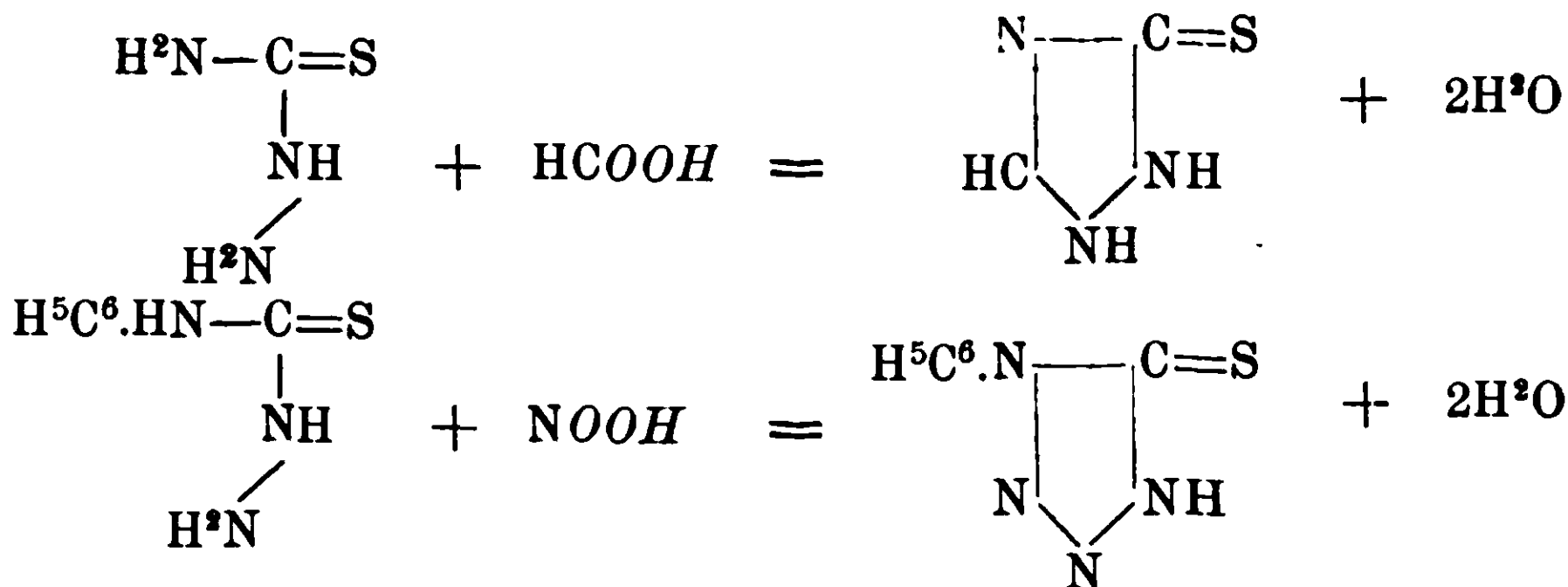
$$H^2N—C.CN \; \| \; N \; / \; HN.C^6H^5 + CH^3COOH = \begin{matrix} N_{4}—{}_{3}C.CN \\ H^3C.C_{5}\diagdown_{1}\diagup^{2}N \\ N.C^6H^5 \end{matrix} + 2H^2O$$

$$+ NOOH = \begin{matrix} N_{4}—{}_{3}C.CN \\ N_{5}\diagdown_{1}\diagup^{2}N \\ N.C^6H^5 \end{matrix} + 2H^2O$$

L' ammino-guanidina da un lato dà l' acetil derivato, che, per intramolecolare eliminazione d' acqua, si trasforma nel metil 3 a-mido 5 pirrodiazolo 2.4 (1), e dall'altro lato, coll'acido nitroso, passando per il composto diazo dà l'amido 5 pirrotriazolo 2.3.4 (2):

$$HN \; \| \; H^2N—C \;\; NH^2 \; \diagdown\diagup \; NH + CH^3COOH = \begin{matrix} N_{4}—{}_{3}C.CH^3 \\ H^2N.C_{5}\diagdown_{1}\diagup^{2}N \\ NH \end{matrix} + 2H^2O$$

$$+ NOOH = \begin{matrix} N_{4}—{}_{3}N \\ H^2N.C_{5}\diagdown_{1}\diagup^{2}N \\ NH \end{matrix} + 2H^2O$$

E la tiosemicarbazide con acido formico conduce al tio-pirrodiazolo 2.4 (3), mentre la fenil-tiosemicarbazide con acido nitroso dà il fenil-tio-pirrotriazolo 2.3.4 (4):

$$H^2N—C{=}S \; | \; NH \; / \; H^2N + HCOOH = \begin{matrix} N——C{=}S \\ HC\diagdown\diagup NH \\ NH \end{matrix} + 2H^2O$$

$$H^5C^6.HN—C{=}S \; | \; NH \; / \; H^2N + NOOH = \begin{matrix} H^5C^6.N——C{=}S \\ N\diagdown\diagup NH \\ N \end{matrix} + 2H^2O$$

(1) J. Thiele e W. Heidenreich, Berichte, vol. XXVI, pag. 2598.

(2) J. Thiele, L. Ann., voi. CCLXX, pag. 46, 54.

(3) M. Freund, Berichte, voi. XXIX, pag. 2484.

(4) M. Freund ed H. Hempel, Berichte, XXVIII, pag. 74, 77.

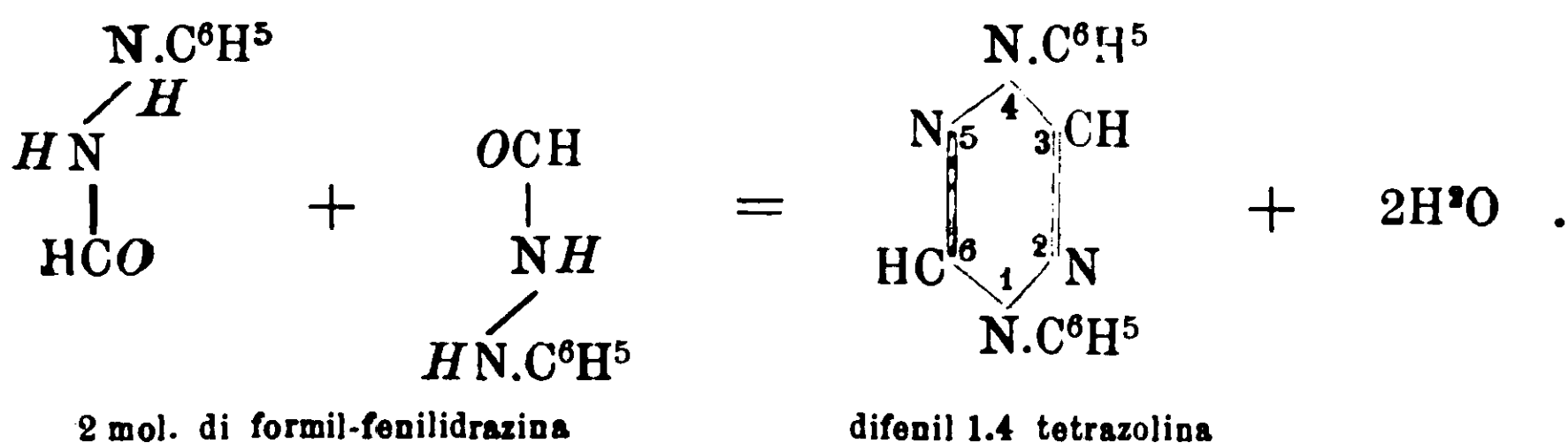
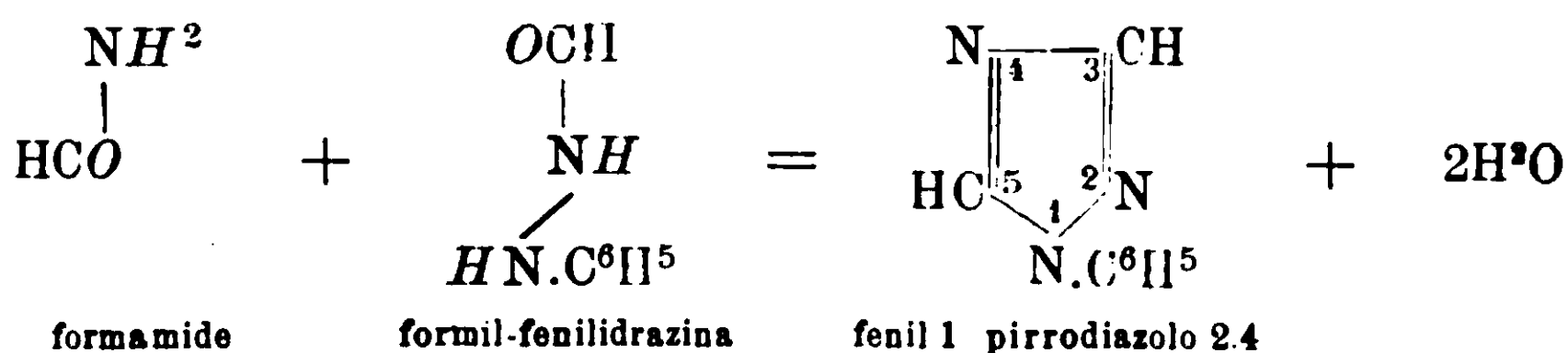
Per le analogie fra i metodi sintetici dei piridopoliazoli e quelli del pirrodiazolo 2.4 ricorderò le seguenti sintesi:

Pellizzari facendo agire la formil-fenilidrazina sulla formamide ottenne fenil-pirrodiazolo 2.4 ([1]), mentre facendo agire fra loro due molecole di formil-fenilidrazina ottenne la difenil-tetrazolina o di-fenil-piridotriazolo ([2]):

$$\begin{array}{c} NH^2 \\ | \\ HCO \end{array} + \begin{array}{c} OCH \\ | \\ NH \\ / \\ HN.C^6H^5 \end{array} = \begin{array}{c} N_1 \text{—} {}_3CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC_5 \quad {}_2N \\ \diagdown_1\diagup \\ N.C^6H^5 \end{array} + 2H^2O$$

formamide — formil-fenilidrazina — fenil 1 pirrodiazolo 2.4

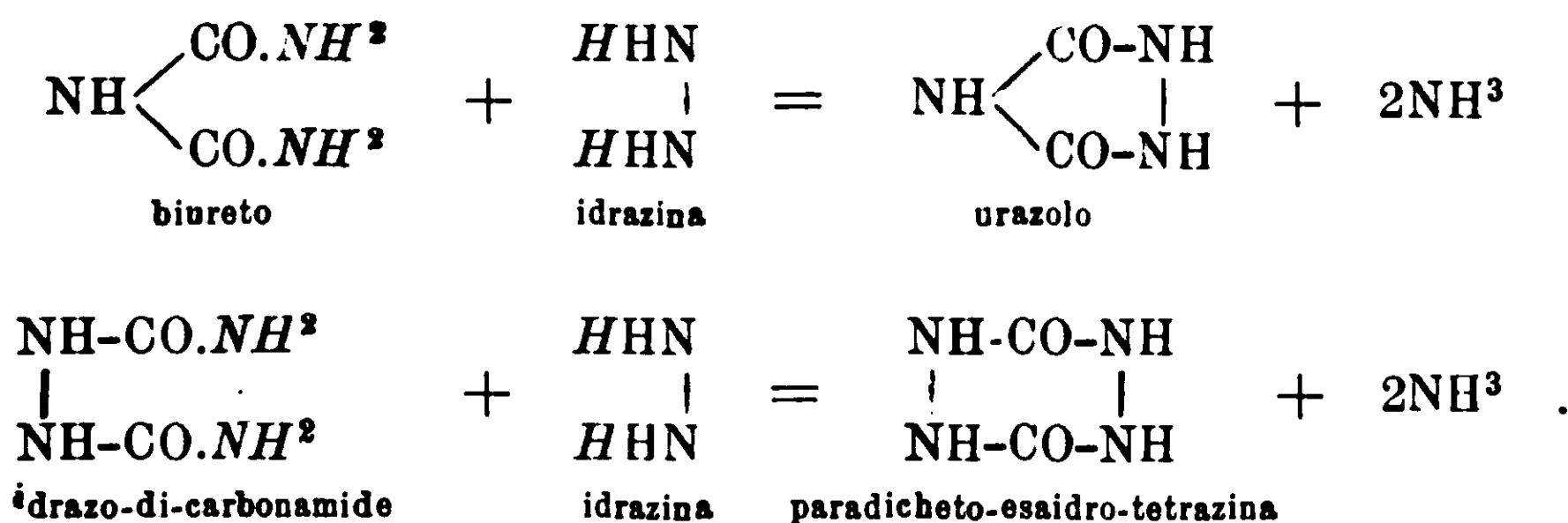
$$\begin{array}{c} N.C^6H^5 \\ /H \\ HN \\ | \\ HCO \end{array} + \begin{array}{c} OCH \\ | \\ NH \\ / \\ HN.C^6H^5 \end{array} = \begin{array}{c} N.C^6H^5 \\ \diagup^4\diagdown \\ N_5 \quad {}_3CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC_6 \quad {}_2N \\ \diagdown_1\diagup \\ N.C^6H^5 \end{array} + 2H^2O\ .$$

2 mol. di formil-fenilidrazina — difenil 1.4 tetrazolina

A. Purgotti ([3]) ha recentemente ottenuto la paradicheto-esaidro-tetrazina analogamente all'urazolo di Pollizzari ([4]), sostituendo il biureto coll'idrazo-di-carbonamide:

$$NH\begin{array}{l} \diagup CO.NH^2 \\ \diagdown CO.NH^2 \end{array} + \begin{array}{c} HHN \\ | \\ HHN \end{array} = NH\begin{array}{l} \diagup CO\text{-}NH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown CO\text{-}NH \end{array} + 2NH^3$$

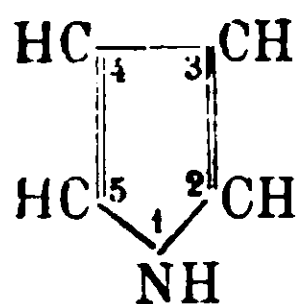
biureto — idrazina — urazolo

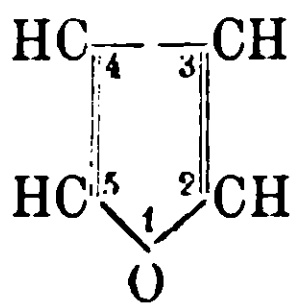
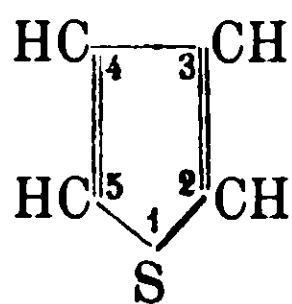
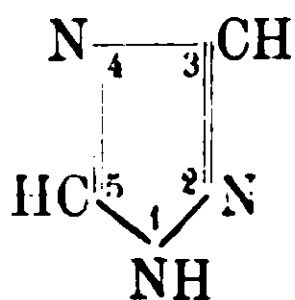
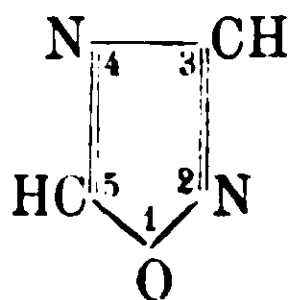
$$\begin{array}{l} NH\text{-}CO.NH^2 \\ | \\ NH\text{-}CO.NH^2 \end{array} + \begin{array}{c} HHN \\ | \\ HHN \end{array} = \begin{array}{c} NH\text{-}CO\text{-}NH \\ | \qquad\quad | \\ NH\text{-}CO\text{-}NH \end{array} + 2NH^3\ .$$

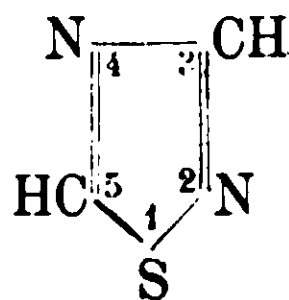
idrazo-di-carbonamide — idrazina — paradicheto-esaidro-tetrazina

Inoltre rammenterò che si conoscono composti il di cui nucleo

([1]) Gazz. chim., vol. XXIV, parte 2ª, pag. 222.
([2]) G. Pellizzari, vol. XXVI, parte 2ª, pag. 480.
([3]) Rend. Acc. Lincei, 1897, vol. VI, pag. 415.
([4]) Gazz. chim., vol. XXIV, parte 1ª, pag. 499-506.

sta al pirrodiazolo 2.4 come il furfurano ed il tiofene stanno al pirrolo. Tali composti sono le così dette azossime ed azosulfime [1].

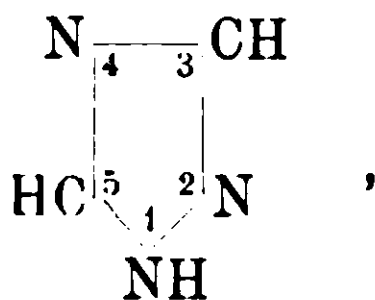
```
HC—————CH        HC—————CH        HC—————CH
  ‖4   3‖          ‖4   3‖          ‖4   3‖
HC 5  2 CH       HC 5  2 CH       HC 5  2 CH
   \ 1 /            \ 1 /            \ 1 /
    NH                O                S
```

pirrolo — furfurano — tiofene

```
N——————CH        N——————CH        N——————CH
 4    3‖          ‖4   3‖          ‖4   3‖
HC 5  2 N        HC 5  2 N        HC 5  2 N
   \ 1 /            \ 1 /            \ 1 /
    NH                O                S
```

pirrodiazolo 2.4

furodiazolo 2.4 i di cui derivati conosciuti si chiamano **azossime**

tiofendiazolo 2.4 i di cui derivati conosciuti sono detti **azosulfime**

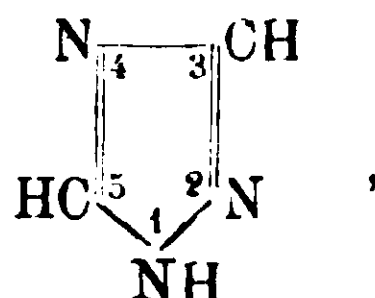
Quantunque F. Tiemann ed i suoi allievi abbiano ottenuto un grandissimo numero di derivati del furodiazolo 2.4 e si conosca un discreto numero di tiofendiazoli 2.4, pure, per la mancanza di molti termini corrispondenti ai principali del pirrodiazolo 2.4, sarebbe prematuro il volere ricercare le relazioni che corrono fra il pirrodiazolo 2.4, il furodiazolo 2.4 ed il tiofendiazolo 2.4. Per altro si può sin d'ora ritenere che per la stabilità e per alcune proprietà esiste fra i derivati di questi tre cicli carbazotati quell' analogia che si riscontra fra i pirroli, i furani ed i tiofeni.

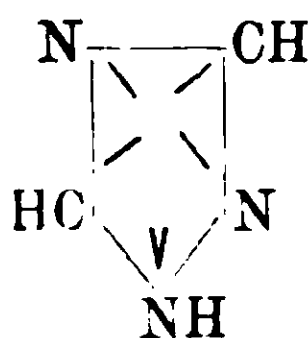
Infine avendo ammesso per il pirrodiazolo 2.4 la figura schematica:

```
N——————CH
 |4   3 |
HC 5  2 N ,
   \ 1 /
    NH
```

derivante dall'interpetrazione di tutti i processi sintetici che lo generano e che generano i suoi derivati, dal comportamento dell'in-

[1] F. Tiemann ed i suoi allievi, Berichte, vol. XVII, pag. 126, 1685-1694; XVIII, 1060-1086, 2456-2484; XIX, 1475-1511, 1688; XXII, 1936. 2891, 2412-2459, 2758-2801, 2942-2984, 3124-3163; XXIV, 369-407, 801-841, 3439, 3648-3677, 4176; XXVIII, 2227. A. W. Hofmann e S. Gabriel, vol. XXV, pag. 1578. J. A. Bladin, vol. XXII, pag. 1748.

tero gruppo pirrodiazolico e dalle analogie di questo gruppo colla benzina, col pirrolo, col pirazolo 2 e colla piridina, rimane la scelta di una struttura che indichi anche la disposizione delle valenze; ma non essendo nemmeno per la benzina definita la questione delle valenze, rappresenterò ancora il pirrodiazolo 2.4 collo schema:

```
N₄═══₃CH
‖      ‖
HC₅  ₂N   ,
  \₁/
  NH
```

analogo a quello proposto da Kekulè per la benzina. Il pirrodiazolo 2.4 si potrebbe anche rappresentare colla formola centrica:

```
N─────CH
| \  / |
| /  \ |
HC     N
  \ V /
   NH
```

che soddisfa quanto quella coi doppî legami.

Sarebbe importante proseguire lo studio dei derivati del pirrodiazolo, che ora può dirsi soltanto iniziato, tanto più che si conoscono varî metodi sintetici i quali permetteranno la preparazione di un gran numero di termini mancanti. Un giorno che le serie principali dei derivati del pirrodiazolo 2.4 saranno complete, risulteranno ancor più evidenti le relazioni del pirrodiazolo 2.4 coi sistemi eterociclici e carbociclici coi quali ha maggior attinenza; pertanto, nella parte speciale della mia Memoria in principio citata ho riordinato il numeroso materiale, sparso in varî periodici, al fine di mostrare lo stato attuale delle nostre conoscenze sul *pirrodiazolo 2.4*.

Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Roma 1897.

N. B. Non ho voluto modificare nulla di quanto scrissi nel 97 sulle relazioni del pirrodiazolo 2.4 col benzolo e coi cicli del tipo piridina e del tipo pirrolo, perchè intendo ritornare su questo argomento per comprendervi le recenti ricerche, e per estendere le comparazioni ad altri sistemi eterociclici. Intando vedo con piacere che il gruppo del pirrodiazolo 2.4 desta sempre l'interesse di altri sperimentatori, tanto che il loro contributo dal 97 ad oggi è assai notevole.

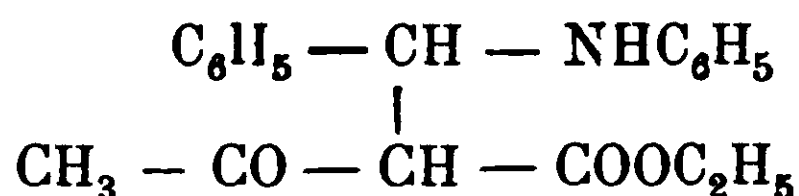
Studio intorno agli Esteri Benzal-anil-acetacetici

di CORRADO BERTINI.

(Giunta il 22 giugno 1899)

Tempo addietro (1) ebbi occasione di descrivere un prodotto, che si forma per addizione diretta della Benzilidenanilina all' Estere acetacetico, analogo a dei composti ottenuti prima da R. Blank (2) e da I. Goldstein (3), addizionando ammine di varia natura all'Estere Benzalmalonico.

Quel composto di addizione al quale fu assegnata la struttura

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CH-NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

e che descrissi col punto di fusione 103°-104°, è stato in seguito il punto di partenza per una serie di lavori (4) eseguiti in questo Laboratorio, tendenti a stabilire che per questo, come per altri composti analoghi, sono sempre ottenibili tre forme isomere, delle quali due da considerarsi come forme desmotropiche, e la terza come una forma mista delle altre due.

Finora quel primo prodotto di addizione ed altri simili, erano stati considerati solamente in quanto potevano avere rapporto colla tautomeria ed oggi vengo a riferire sui fatti raccolti, studiandone il comportamento sotto varii punti di vista.

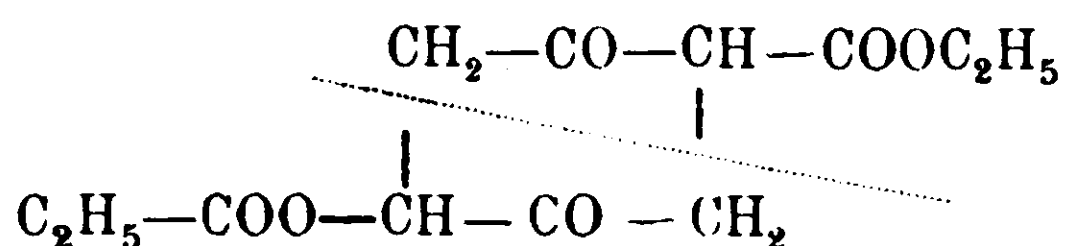
L' addizionabilità di Alchilidenammine e principalmente di Benzalanilina a composti del tipo dell' Estere Acetacetico è assai generale, pare però che essa sia legata, in gran parte, all' esistenza di due carbonili in vicinanza di un gruppo metilenico:

$$-CO-CH_2-CO- \quad \text{oppure} \quad -CH_2-CO-CO-$$

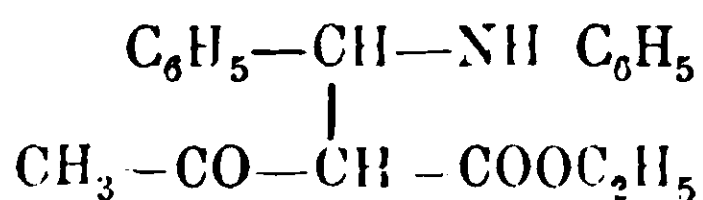
Esse si combinano cogli Esteri acetacetico, benzoilacetico, col-

(1) R. Schiff e C. Bertini. Gazz. Chim. Ital., XXXVII, II, p. 5.
(2) Berichte di Berlino, XXVIII, p. 145.
(3) " " " p. 1450, XXIX, p. 813.
(4) Berichte di Berlino XXXI, p. 206, p. 601, p. 1888 — XXXII, p. 332.

l' acetilacetone, col benzoilacetone, coll' estere acetonbicarbonico, coll' estere malonico, coll' estere ossalacetico, coll' acido piruvico e cogli esteri acetilpiruvico, benzoilpiruvico, cinnamilpiruvico [1] e col Diacetile, mentre quando i due carbonili non sono in diretto contatto col metilene, la reazione non si compie. Così l' etere levulinico e l' etere succinico non vi si combinano e analogamente si comportano anche le sostanze che, pure avendo i due carbonili in contatto col metilene, hanno però in questo ultimo gruppo un atomo di idrogeno sostituito da una catena laterale. Infatti gli esteri metil-, etil-, propil-, benzil- acetacetici e l'estere etilmalonico non si combinano colla Benziiidenalina; e così gli esterl aceto- e diaceto- succinici ed anche l' estere succinil-succinico che può considerarsi come due molecole di estere acetacetico

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH_2—CO—CH—COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\quad\ \ | \qquad\qquad\quad\ | \\
C_2H_5—COO—CH—CO—CH_2
\end{array}
$$

innestate capovolte l' una nell' altra.

Gli esteri Benzalanilacetacetici, come anche tutti gli altri prodotti simili, salvo in certe condizioni l' etere Benzalanilmalonico, sono assai instabili verso gli acidi minerali diluiti: già a freddo si decompongono, mettendo in libertà dell' aldeide benzoica. Veramente dalla formula di costituzione

$$
\begin{array}{l}
\qquad C_6H_5—CH—NH\ C_6H_5 \\
\qquad\qquad\quad\ | \\
CH_3—CO—CH—COOC_2H_5
\end{array}
$$

che è quella che secondo ciò che ne sappiamo si deve loro attribuire, non si può ricavare tale instabilità.

Sembrerebbe che, vista la debolezza colla quale nella Benzalanilina

$$C_6H_5—CH=NC_6H_5$$

il gruppo anilico è legato al resto dell' aldeide benzoica, mentre

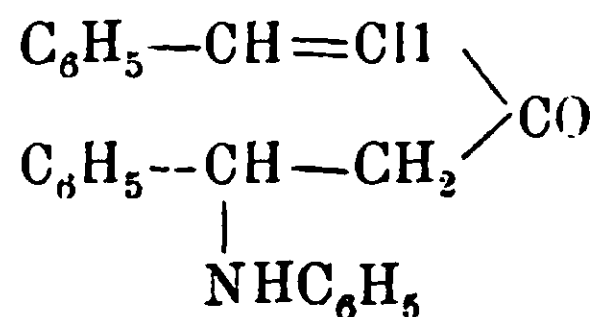
[1] R Schiff e L. Gigli. Berichte di Berlino. XXXI, p. 1306.

in questi prodotti di addizione quest' ultimo si è congiunto carbonio a carbonio, all' estere, dovesse piuttosto staccarsi l' anilina e rimanere l' estere benzalacetacetico tanto stabile all' idrolisi. E che realmente questa congiunzione, carbonio a carbonio è avvenuta, risulta dal fatto che si ottengono prodotti identici sia che si addizioni p. es. benzalanilina all' estere malonico o acetacetico oppure anilina all' estere benzalmalonico o benzalacetacetico. In questi ultimi esteri tanto stabili finchè vi è la lacuna tra il gruppo benzilidenico e l' estere, sparita questa per l' addizione dell' anilina, il legame semplice restante è estremamente debole. A conferma di questo fatto singolare ho cercato nuovi esempi in sostanze appartenenti ad altre famiglie.

Dibenzalacetone - anilina.

Il dibenzilidenacetone, che si forma in presenza di acido acetico e solforico concentrati, composto stabilissimo, mescolato con anilina in proporzione dei loro rispettivi pesi molecolari, si liquefà spontaneamente, poi lasciato a sè per alcuni giorni, il miscuglio si addensa e finisce per solidificarsi. Il composto si ricristallizza dal benzolo bollente in cui a freddo è quasi insolubile e si ottiene in cristalli gialli splendenti, bene sviluppati, che fondono a 129°-130° senza decomposizione.

Si è formato così il prodotto di addizione

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH=CH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad > CO \\ C_6H_5-\underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2 \diagup \end{array}$$

Infatti l'analisi diede per gr. 0,3591 di sostanza:

Gr. 1,1125 di CO_2 e gr. 0,2142 di H_2O.

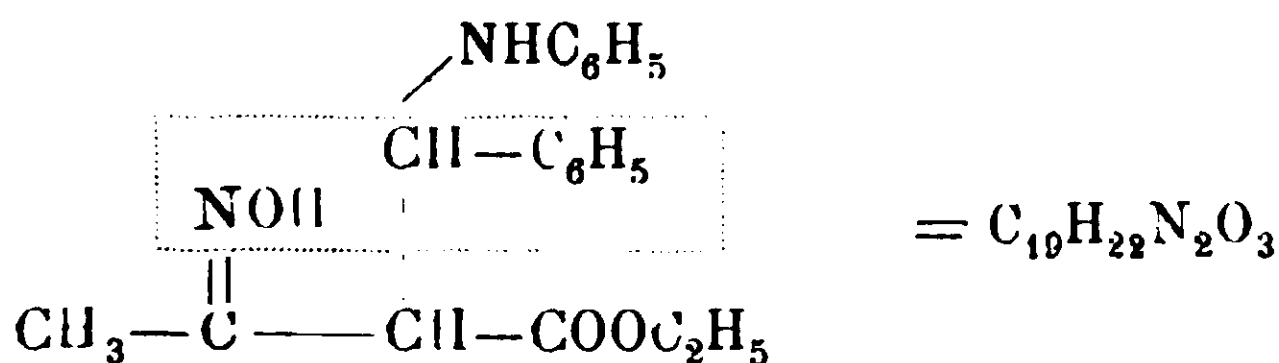
	trovato	calcolato per $C_{23}H_{21}NO$
C %	84,49	84,40
H %	6,62	6,42

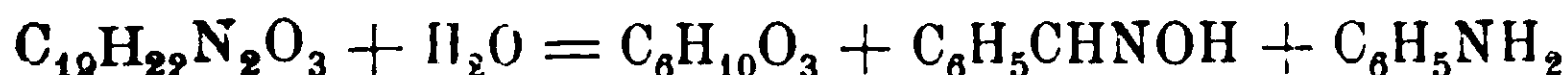
Questo composto appena scaldato con acido cloridrico diluito si

scinde mettendo in libertà molta aldeide benzoica. Adunque anche qui per l'addizione dell'anilina si è logorata la resistenza del legame carbonio a carbonio, che, diventato semplice, è meno stabile di quel che non fosse prima, quando era quello che chiamiamo doppio.

Ossime degli esteri benzalanilacetacetici.

L'azione dell'idrossilammina o libera o in forma di cloridrato su questi esteri benzalanilacetacetici in soluzione alcoolica conduce sempre a dei liquidi rossi che depositano un olio rossiccio, facilmente riconoscibile alle sue proprietà per Benzaldossima. Vista la instabilità di questi esteri e la facilità colla quale si scindono in estere acetacetico, aldeide benzoica e anilina era facile rendersi ragione di questa formazione di Benzaldossima. Nel primo periodo della reazione si è certamente formata l'ossima regolare:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad /NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; CH-C_6H_5 \\ \quad NOH \qquad | \\ \quad \; \| \qquad\quad | \\ CH_3-C-\!\!-\!\!-CH-COOC_2H_5 \end{array} = C_{19}H_{22}N_2O_3$$

che poi per idrolisi si è scissa nei suoi tre componenti:

$$C_{19}H_{22}N_2O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_3 + C_6H_5CHNOH + C_6H_5NH_2$$

A confermare ciò sta il fatto che l'osaima preparata per altre vie bollita con alcool acquoso si scinde facilmente in questo senso.

Per ottenere questa ossima che direttamente non potei avere, pensai di prepararla facendo agire non l'idrossilammina sull'estere benzalanilacetacetico, ma bensì la benzilidenanilina sull'ossima dell'estere acetacetico, preparata alla sua volta per azione di una soluzione acquosa concentrata a freddo di un peso molecolare di cloridrato di Idrossilammina sopra il miscuglio di un peso molecolare di estere acetacetico e di un peso molecolare di anilina [1].

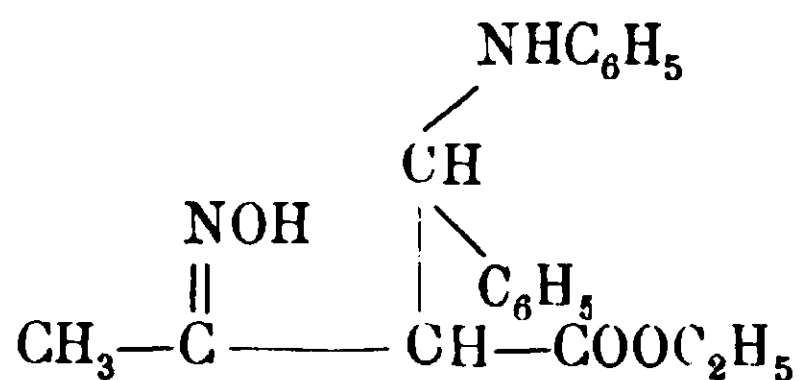
[1] Berichte di Berlino. XXVIII, p. 2731.

Infatti fondendo insieme a bagno-maria quantità equimolecolari di ossima dell' estere acetacetico e di Benzalanilina, dopo alcune ore tutto si solidifica in una massa cristallina dalla quale, secondo che si opera, si possono ritirare due forme isomere dell' ossima cercata.

Siccome però per questo modo di procedere bisognava prima ottenere la ossima libera dell' Estere acetacetico, cercai un metodo che mi permettesse di evitare questa preparazione intermedia.

Lavorando come segue si può in una sola operazione ottenere rendite soddisfacenti dell'ossima dell'estere benzal-anil-acetacetico.

Si sciolgono in poca acqua fredda gr. 7 di cloridrato di idrossilammina e vi si aggiungono gr. 9,3 di anilina e gr. 13 di estere acetacetico. Tutto si scioglie con riscaldamento spontaneo.
Dopo circa un' ora di riposo si aggiungono (tenendo il recipiente raffreddato entro l' acqua fresca) gr. 10, 6 di aldeide benzoica e gr. 4 di idrato sodico in soluzione acquosa titolata al 10 $^0/_0$ circa. Si forma un olio pesante giallo che dopo alcune ore si solidifica e che è l' ossima cercata. La rendita è assai soddisfacente. È facile intendere l' andamento di questa reazione. Il cloridrato di idrossilammina e l' anilina, danno cloridrato di anilina e idrossilammina libera che coll' estere acetacetico forma acqua e ossima dell'estere. Poi la soda caustica mette in libertà l' anilina che si condensa coll' aldeide benzoica a benzalanilina, la quale alla sua volta si addiziona all' ossima e forma

$$\begin{array}{ccc} & & NHC_6H_5 \\ & & / \\ & & CH \\ NOH & & | \diagdown \\ \| & & | \quad C_6H_5 \\ CH_3-C & \text{———} & CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

Secondo come si tratta il composto greggio si possono avere risultati diversi. Sciogliendo l' ossima a bagno-maria in alcool caldo diluito, perchè in quello puro è troppo solubile, il liquido diventa presto rossiccio e si formano degli olii che derivano dalla decomposizione sopra menzionata in Estere primitivo, anilina e benzaldossima; se invece si fa la soluzione rapidamente a fuoco diretto senza sciogliere tutto, col raffreddamento cristallizza una

sostanza bianca, insolubile negli alcali, solubile nell' acido cloridrico diluito caldo, molto solubile nei solventi ordinari, pochissimo nell' acqua, che alla luce se non è purissima arrossa lentamente; che fonde a 136°-137° e corrisponde alla formula sopraindicata.

Gr. 0,2368 di sostanza diedero gr. 0,6060 di CO_2 e gr. 0,1515 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_3$
C %	69,79	69,93
H %	7,10	6,74

Questa stessa ossima si forma anche per trasformazione lenta dell' altro isomero che sto per descrivere. È assai probabile che l' isomeria dei due composti sia stereochimica. Essi mostrano tra loro una grande differenza di stabilità ed uno dà un acetilderivato che manca nell' altro, ciò non ostante non credo di avere dati sufficienti per arguire quale delle due ossime possa avere la configurazione *sin* e quale l' *anti*.

Macinando il prodotto iniziale grezzo con alcool freddo e filtrando alla pompa, facendone succhiare il liquido più che sia possibile, si ha una polvere bianchissima che si può o cristallizzare dalla benzina bollente o sciogliere in acetone e, alla soluzione fredda, aggiungere lentamente dell' alcool al 50 %. Si ottiene così una polvere cristallina incolora poco solubile nella benzina e nella ligroina fredde, assai più nell' alcool, ma però molto meno dell' altro isomero. Non si scioglie nè nella soda caustica diluita, nè nell' acido cloridrico diluito e fonde a 153° con decomposizione. L' analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,3564 di sostanza diedero gr. 0,9119 di CO_2 e gr. 0,2263 di H_2O.

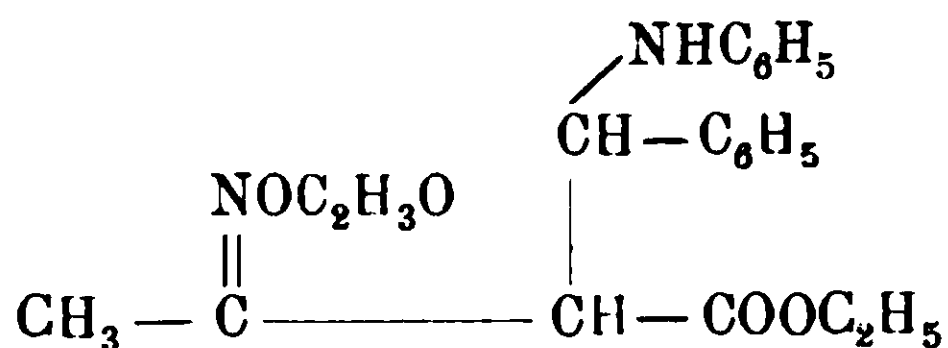
Gr. 0,4220 di sostanza diedero cm.^{3} 29,7 di N misurati a 770 mm. di pressione ed alla temperatura di 11°.

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_3$
C %	69,79	69,03
H %	7,05	6,74
N %	8,53	8,59

Questo isomero puro fondente a 153° conservato per alcuni mesi si trasforma lentamente nell'altro a punto di fusione più basso.

Trattando questa seconda ossima, fondente a 153° con anidride acetica bollente, essa si decompone in gran parte, ma se invece la si scalda con quattro parti di anidride acetica solo fino a soluzione e poi si raffredda subito e si decompone con acqua l'eccesso di anidride tenendo il miscuglio sempre freddo, si ottiene una bella sostanza che dall'alcool diluito cristallizza in lunghi aghi lucenti e che fonde a 114° senza decomposizione.

Corrisponde alla formula di un *acetilderivato:*

$$
\begin{array}{lll}
 & & \diagup NHC_6H_5 \\
 & & CH-C_6H_5 \\
 & NOC_2H_3O & | \\
 & \| & | \\
CH_3 - & C \text{———————} & CH-COOC_2H_5
\end{array}
$$

I. Gr. 0,3822 di sostanza diedero gr. 0,9632 di CO_2 e gr. 0,2447 di H_2O.

II. Gr. 0,3672 di sostanza diedero gr. 0,9290 di CO_2 e gr. 0,2300 di H_2O.

	trovato		calcolato per $C_{21}H_{22}N_2O_4$
	I.	II.	
C %	68,73	68,68	68,47
H %	7,11	6,96	6,52

Fenilidrazoni degli Esteri Benzal-anil-acetacetici.

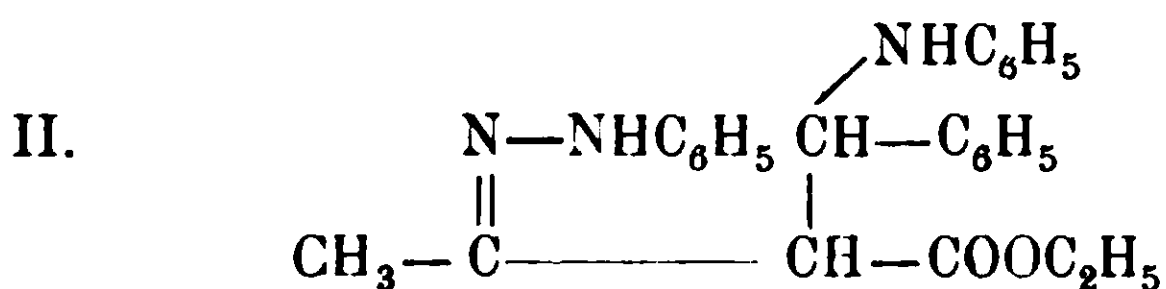
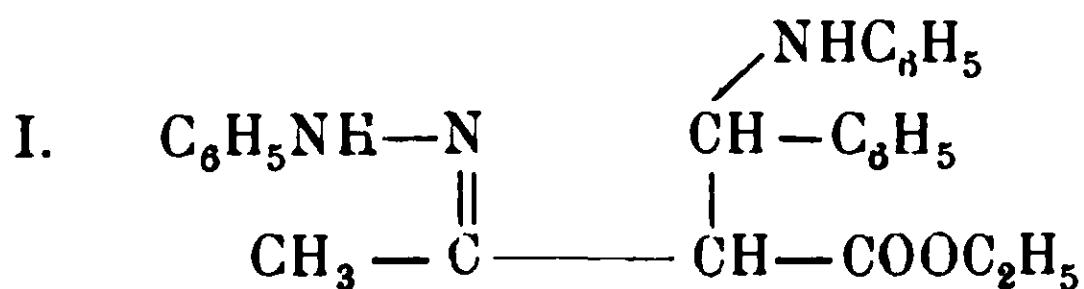
L'azione della fenilidrazina su questi esteri benzalanilacetacetici, analogamente a quella dell'idrossilammina, non conduce alla preparazione del fenilidrazone desiderato: si forma invece il fenilidrazone dell'aldeide benzoica, anilina ed estere acetacetico, liberi. Come per l'ossima corrispondente, bisogna prendere una via indiretta e addizionare la benzalanilina al fenilidrazone dell'estere acetacetico. La reazione è netta, ma anche qui, come nel caso

delle ossime, si formano due fenilidrazoni, probabilmente stereoisomeri, che avranno voltato il gruppo

$$— NHC_6H_5$$

una volta (I) verso la parte leggera (il metile), e una volta (II) verso la parte pesante della molecola.

$$\begin{array}{llll} & & & \diagup NHC_6H_5 \\ \text{I.} & C_6H_5NH—N & & CH—C_6H_5 \\ & \quad\quad\quad\ \| & & | \\ & CH_3—C & \text{———} & CH—COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} & & & \diagup NHC_6H_5 \\ \text{II.} & N—NHC_6H_5 & & CH—C_6H_5 \\ & \| & & | \\ & CH_3—C & \text{————} & CH—COOC_2H_5 \end{array}$$

Anche qui come per le ossime non credo di possedere i dati sufficienti per argomentare a quale delle due possibilità corrisponda la configurazione di ognuno dei due isomeri osservati.

Ad un peso molecolare di fenilidrazina sciolta in quattro volumi di benzolo si aggiunge quantità equimolecolare di estere acetacetico, si scalda a bagno-maria per un quarto d' ora, si fa ben raffreddare, si assorbe con cloruro di calcio fuso l' acqua eliminata nella reazione, si filtra e si aggiunge un peso molecolare di benzalanilina. Con raffreddamento spontaneo tutto si scioglie e dopo poco comincia la cristallizzazione di un corpo, che per la colorazione del liquido apparisce giallo aranciato. Dopo alcune ore per completare la separazione si aggiungono 2-3 volumi di ligroina e si filtra alla pompa la sostanza separata, che apparisce ora sotto l' aspetto di una polvere bianca.

La sostanza non è solubile nè nell' acqua calda, nè nell' etere, nè nella soda caustica; con acido cloridrico diluito e caldo si decompone mettendo in libertà aldeide benzoica. Si scioglie pochissimo nel benzolo e nella ligroina, assai nell' alcool bollente, meno in quello freddo, ed è solubilissima a freddo nel cloroformio. Si purifica sciogliendola a freddo nel cloroformio e precipitandola per aggiunta di ligroina. Di aspetto è una polvere bianchissima,

renosa, ma non cristallina. Fonde a 79°-80° con profonda decomposizione.

L'analisi l'ha dimostrata corrispondente alla formula data sopra:

Gr. 0,4618 di sostanza diedero gr. 0,9905 di CO_2 e gr. 0, 2388 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{27}N_3O_2$
C %	74,66	74,81
H %	7,03	6,73

Dalle acque madri benzol-ligroiniche di questa sostanza lentamente si deposita una nuova porzione assai abbondante e spiccatamente cristallina dal punto di fusione 130°. Ricristallizzata più volte dall'alcool sale a 138°-139°. La fusione avviene con profonda decomposizione.

Anche la sostanza fondente a 90°, già descritta sopra, e apparentemente amorfa, scaldata con ligroina per qualche tempo a bagno-maria e poi ricristallizzata dall'alcool, cambia d'aspetto, forma cristallini bianchi lucenti che dopo alcune purificazioni vengono essi pure a fondere a 138°-139°.

Questo è il secondo fenilidrazone isomero, e probabilmente stereoisomero del primo.

Gr. 0,4130 di sostanza diedero gr. 1,1298 di CO_2 e gr. 0,2628 di H_2O;

Gr. 0,3429 di sostanza diedero cm.^{3} 31,4 di N, misurati a 772 mm. di pressione ed alla temperatura di 22°.

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{27}N_3O_2$
C %	74,60	74,81
H %	7,07	6,73
N %	10,40	10,47

Azione dell' acido acetico sull' estere benzal-anil-acetacetico.

Trattando questo estere con un peso eguale al suo di acido acetico glaciale diluito con egual volume di alcool, e scaldando quindi a bagno-maria fino a soluzione completa, poi lasciando

riposare, aggiungendo ancora un poco d'alcool e riscaldando nuovamente a bagno-maria se dopo 24 ore non si è depositato niente, si ha infine col riposo il deposito di un corpo mezzo sciropposo giallo. Si separa il liquido soprastante, si aggiunge al precipitato un altro poco di alcool e acido acetico e si torna a scaldare a bagno-maria. La sostanza si trasforma così in una polvere cristallina gialla, solubile in molto alcool bollente dal quale si separa in piccoli cristalli incolori lucenti e duri che fondono da principio a 172°. Ricristallizzata più volte dal benzolo si ottengono cristalli più grossi e bene sviluppati, il punto di fusione dei quali si fissa a 155°-156°.

Il prodotto è molto resistente, non è nè acido nè base. Nell'anidride acetica all'ebullizione si scioglie, ma se ne separa poi immutato. Bollito a lungo con cloridrato di idrossilammina o colla base libera nell'alcool, non viene alterato. Sciolto nel solfuro di carbonio, esso addiziona Bromo, con forte riscaldamento spontaneo. Il prodotto di addizione però è sciropposo e non fu potuto analizzare.

Con Iodio ottenni un prodotto rosso cristallino che fu purificato dal cloroformio e che probabilmente risulta dall'addizione di 2 atomi di Iodio e dalla sostituzione di un atomo di Iodio ad uno di idrogeno nella molecola. L'analisi mi diede il 42,6 % di Iodio.

L'analisi della sostanza fondente a 172° diede i seguenti risultati:

I. Gr. 0,4720 di sostanza diedero gr. 1,3983 di CO_2 e gr. 0,2807 di H_2O;
II. Gr. 0,3710 di sostanza diedero gr. 1,0995 di CO_2 e gr. 0,2210 di H_2O.
III. Gr. 0,3044 di sostanza diedero gr. 0,9048 di CO_2 e gr. 0,1840 di H_2O.
IV. Gr. 0,5918 di sostanza diedero cm.³ 28,1 di N, misurato alla pressione di 780 mm. e alla temperatura di 11°,7.

Da questi dati si trova:

	I.	II.	III.	IV.
C %	80,79	80,82	81,06	—
H %	6,60	6,61	6,71	—
N %	—	—	—	5,81

che conducono al rapporto atomico $C_{16}H_{15}NO$, calcolato

C $^0/_0$ 81,01 H $^0/_0$ 6,33 N $^0/_0$ 5,90.

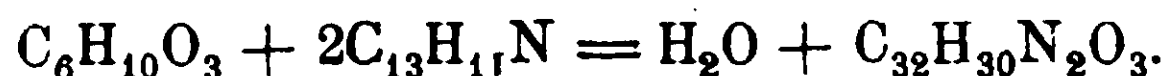
La sostanza, essendo molto difficile a bruciare, non dà via l'azoto che al calore rosso molto acceso ed anche allora solo molto lentamente, di modo che è lunghissima la combustione e viene a spiegarsi la piccola deficienza di azoto.

Del resto per una sostanza così resistente non era probabile la formula $C_{16}H_{15}NO$ ed era da aspettarsi che il peso molecolare dovesse essere un multiplo di questo, e difatti esso risulta uguale a $C_{32}H_{30}N_2O_2 = 474$.

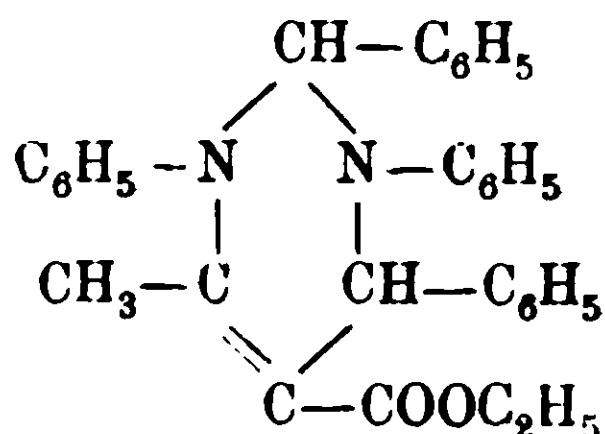
Il peso molecolare determinato col metodo di Landsberger ([1]) in benzolo diede i seguenti resultati:

I.	II.
sost. gr. 0,6679	sost. gr. 0,628
Solvente gr. 14,1221	Solvente gr. 14,122
$\Delta = 0,28$	$\Delta = 0,26$
P. M. = 450	P. M. = 455.

Non è difficile rendersi ragione della formazione di un composto $C_{32}H_{30}N_2O_2$ dalle sostanze che hanno contribuito a farlo nascere. Esse sono: Estere acetacetico ($C_6H_{10}O_3$) e Benzalanilina ($C_{13}H_{11}N$) che hanno agito secondo l'equazione

$$C_6H_{10}O_3 + 2C_{13}H_{11}N = H_2O + C_{32}H_{30}N_2O_3.$$

Del resto se è facile spiegare la formazione di questo composto, non è però cosa agevole decidere quale ne possa essere la costituzione. Potrebbe essere un derivato di una metadiazina e corrispondere per esempio alla seguente formula, per sè stessa non improbabile:

([1]) Berichte di Berlino, XXXI, p. 458.

```
              CH—C6H5
             /   \
    C6H5—N       N—C6H5
         |       |
    CH3—C       CH—C6H5
         \\     /
           C—COOC2H5
```

Ma su questo decideranno ulteriori ricerche.

Trasformazione spontanea dell' Estere benzal-anil-acetacetico grezzo in Estere bifenil-biidro-bicarbolutidinico.

Un' altra singolare trasformazione dell'Estere Benzalanilacetacetico, e che è assai analoga a quella ora descritta, fu osservata con una grossa porzione di estere che, ancora umido e grezzo, fu abbandonato per tutta un' estate (circa sei mesi), in un recipiente chiuso. Era diventato giallo ambrato e di consistenza molle. Ricristallizzato dall' alcool diluito dava bellissimi aghi bianchi lucenti che fondevano a 156°-157°, ma che sebbene avessero lo stesso punto di fusione, erano però assai differenti dal prodotto ora descritto.

L' analisi diede i seguenti valori:

I. Gr. 0,4465 di sostanza diedero gr. 1,2050 di CO_2 e gr. 0,2770 di H_2O.

II. Gr. 0,4763 di sostanza diedero gr. 1,2968 di CO_2 e gr. 0,2977 di H_2O.

Da questi si trova:

	I.	II.
C %	73,61	74,25
H %	6,89	6,94

Questi valori conducono alla formula $C_{25}H_{27}NO_4$.

Per $C_{25}H_{27}NO_4$ calcolato:

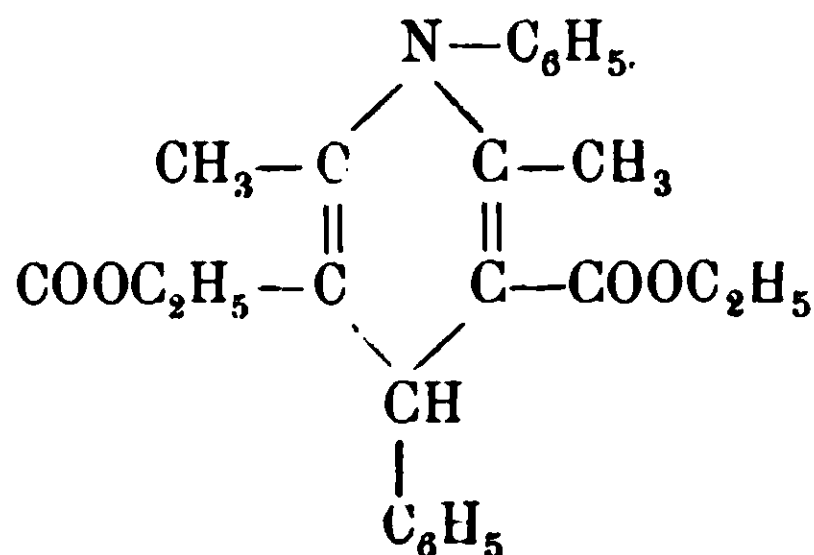
C %	74,07	H %	6,67

La sostanza si è formata da due molecole di Estere benzalani-

lacetacetico ($C_{19}H_{21}NO_3$), con eliminazione di due molecole di acqua ed una di benzalanilina ($C_{13}H_{11}N$), come indica l'equazione:

$$2(C_{19}H_{21}NO_3) = 2H_2O + C_{13}H_{11}N + C_{25}H_{27}NO_4.$$

Questo prodotto del resto era già conosciuto. Esso è l'etere bifenil-biidro-bicarbolutidinico

```
                 N—C6H5.
                /  \
     CH3—C       C—CH3
          ||       ||
COOC2H5—C       C—COOC2H5
            \   /
             CH
             |
             C6H5
```

dal punto di fusione 156°, ottenuto da Lachowicz [1] per l'azione prolungata di due molecole di anilina e due di aldeide benzoica, sopra una molecola di estere acetacetico in soluzione alcoolica alla temperatura ordinaria.

Osservando il prodotto sopra descritto, ottenuto per azione dell'acido acetico sull'estere benzalanilacetacetico e confrontandolo con questo ultimo, si vede bene come, pur derivando ambedue dai medesimi componenti, l'uno apparisca, riguardo alla sua formazione quasi l'inverso dell'altro. Il primo infatti, come fu detto sopra, resulta dalla condensazione di due molecole di benzalanilina con una di estere acetacetico, il secondo da due di estere acetacetico con una di benzalanilina.

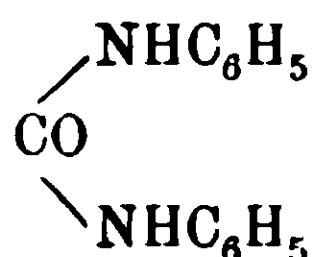
Distillazione dell' estere benzal-anil-acetacetico.

Un' altra trasformazione assai netta subisce questo Estere alla distillazione a secco. L'operazione si conduce, avendo prima la precauzione di portarlo all'ebullizione regolare con una fiamma ad alcool, poi continuando a scaldare con una fiamma vigorosa a gaz. Le prime porzioni che distillano sono di un liquido che

[1] Monatshefte für Chemie 17 — p. 350.

possiede l'odore dell'estere acetacetico; ne distilla poi un altro che subito si solidifica in una massa bianca gialliccia. Nella storta rimane un residuo vischioso, denso, scuro e fisso.

La sostanza distillata, ricristallizzata più volte dall'alcool diluito, fornisce lunghi aghi bianchi che fondono a 234°. Il punto di fusione e l'analisi dimostrarono trattarsi della difenilurea simmetrica

$$CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Gr. 0,3450 di sostanza diedero gr. 0,9337 di CO_2 e gr. 0,1812 di H_2O.

Gr. 0,3125 di sostanza diedero cm.³ 35,7 di N, misurati alla pressione di 767,6 mm. ed alla temperatura di 19°.

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{12}N_2O$
C %	73,76	73,58
H %	5,83	5,65
N %	13,24	13,20

Knorr [1] ottenne questo stesso corpo per distillazione secca della acetacetanilide.

Pisa. Laboratorio del Prof. R. Schiff; 7 Giugno 1899.

Sulla costituzione del dicloro-para-cresolo; nota di V. BERTOZZI.

(*Giunta il 5 luglio 1899*)

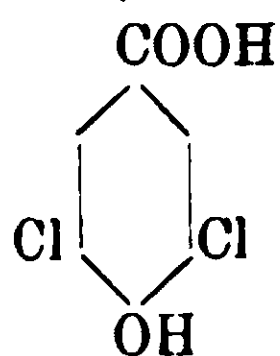
Il dicloroderivato del paracresol è stato ottenuto da Claus e Riemann facendo agire un eccesso di cloro sul paracresol riscaldato all'ebollizione [2].

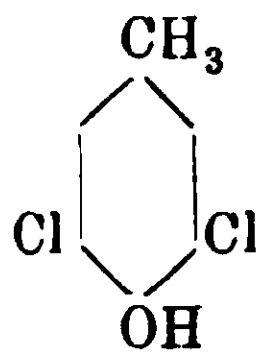
(¹) Annalen di Liebig, 236, p. 276.
(²) Ber.; 16, 1599.

Mazzara e Lamberti, facendo agire due molecole di cloruro di solforile su una di para-cresol, hanno ottenuto un dicloroderivato che per le sue proprietà dimostra di essere identico al precedente (1).

Sebbene si supponesse che i due atomi di cloro entrassero nel gruppo aromatico di questo composto in posizione orto rispetto all'ossidrile (2), ciò però non era con sicurezza provato. Il dimostrare con certezza quale posto occupino i due atomi di cloro nell'anello benzinico è scopo di questa breve nota.

A tal uopo, dal dicloro-cresol si passò al suo etere metilico, e da questo si ebbe l'acido dicloroanisico; il primo di questi due composti, non conosciuto; del secondo non noto il posto occupato dagli atomi di cloro. Da questo secondo composto poi, per saponificazione, si ebbe l'acido 3-5 dicloro-para-ossi-benzoico di Löessner (3) e Zincke (4) al quale spetta la seguente costituzione:

```
      COOH
      /\
     |  |
   Cl|  |Cl
      \/
      OH
```

L'acido dicloroanisico avrà perciò gli atomi di cloro in posizione 3-5 rispetto al carbossile 1; al dicloro-para-cresol poi spetterà la formola:

```
      CH3
      /\
     |  |
   Cl|  |Cl
      \/
      OH
```

e gli atomi di cloro si troveranno in posizione orto rispetto all'ossidrile, come di già era stato previsto.

(1) Gazz. Chimica; v. 26, pag. 399.
(2) Beilstein; Band. 2, pag. 750.
(3) Journal für praktische Chemie; t. 18, p. 418.
(4) Ann. Chem.; t. 261, p. 250.

Io però sono arrivato all'acido 3-5 dicloro-para-ossibenzoico partendo dal dicloro-p-cresol di Mazzara. Claus e Riemann invece, ossidando con acido cromico in soluzione acetica il diclorocresol da loro ottenuto ([1]) ebbero un acido paraossibenzoico diclorurato che fondeva a 155°-156° e che venne detto acido β-dicloro-p-ossibenzoico ([1]) diverso da quello di Zincke (fondente a 259°-260°)

Ora questo fatto farebbe ammettere che nel diclorocresol da loro ottenuto gli atomi di cloro si trovassero in una posizione diversa da quella in cui si trovano i due atomi di cloro nel composto ottenuto da Mazzara e Lamberti, per quanto però le proprietà fisiche di queste due sostanze dimostrino la loro identità. Ne deriverebbe anche di conseguenza, doversi in questo caso ammettere una differenza di comportamento del paracresol rispetto alla clorurazione eseguita con cloro o con cloruro di solforile, il che non sarebbe ammissibile dopo le molte ricerche eseguite in proposito da Peratoner e Mazzara.

Al fine di dimostrare chiaramente se il dicloro-p-cresol di Mazzara sia o no identico a quello di Claus, ho ripetuto sul composto ottenuto da quest' ultimo il lavoro eseguito sul dicloroderivato di Mazzara. Anche in questo caso essendo pervenuto all' acido 3-5 dicloro-para-ossi-benzoico di Zincke e Löessner, l'identità di questi due dicloroderivati, per diversa via ottenuti, risulta pienamente dimostrata.

I.

Derivato metilico del dicloro-p-cresol

$$C_6H_2Cl_2CH_3 . OCH_3$$

Gr. 35 di dicloro-p-cresol, ottenuti per l'azione del cloruro di solforile sul paracresol, vennero posti in un pallone con gr. 11,5 di potassa caustica sciolta in alcool metilico. Dopo aggiunta di gr. 28,5 di ioduro di metile, venne riscaldato il tutto a bagno maria per circa cinque ore. Il prodotto della reazione, liberato

([1]) Ber.; loco cit.

([2]) Beilstein, dritte umgearbeit. Aufl. Band. 2 pag. 1536.

dall' alcool, venne distillato in corrente di vapor d' acqua. Passò una sostanza oleosa, incolora, che rettificata distillò, a pressione ordinaria, a 234°. All' analisi, abbruciata con ossido di calcio, diede risultati che confermano la formola sopra esposta.

Gr. 0,3244 di sostanza diedero gr. 0,4875 di AgCl.

E in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2CH_3.OCH_3$
Cl	37,17	37,17

Acido dicloro-anisico

$C_6H_2Cl_2OCH_3.COOH$

Il derivato metilico del dicloro-p-cresol venne posto in pallone con acido nitrico di densità 1,15. Venne riscaldato all'ebollizione con annesso refrigerante a ricadere per 50 ore. Si ottenne un prodotto che cristallizzò dall' alcool in grandi aghi bianchi, brillanti, fusibili a 200°-201°.

Questo acido si scioglie nell' acido nitrico caldo e da esso si separa senza subire alterazione. Esso dimostra di essere identico all' acido dicloroanisico trovato da Reinecke [1] trattando l' acido anisico con acido cloridrico e clorato di potassio in presenza di acqua.

(L' acido di Reinecke fonde a 196°).

All' analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3709 di sostanza diedero gr. 0,49007 di AgCl.

E in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2OCH_3.COOH$
Cl	32,68	32,12

(1) Zeitschrift für chemie; anno 1886, pag. 366.

Acido dicloro-para-ossi-benzoico

$C_6H_2Cl_2OH . COOH$

L'acido dicloroanisico venne posto in tubo chiuso con soluzione di acido iodidrico al 45 %. Dopo riscaldamento a 130°-140° per circa 15 ore, il prodotto della reazione venne cristallizzato dall'alcool diluito. Si presenta sotto forma di piccoli cristalli aghiformi fusibili a 265°.

Esso dimostra essere l'acido 3-5 dicloro-para-ossi-benzoico trovato dal Löessner e poscia da Zincke (secondo il primo fonde a 255°-56° e secondo Zincke a 259°-260°).

All'analisi questo acido ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3038 di sostanza hanno dato gr. 0,0649 di acqua e gr. 0,4562 di anidride carbonica.

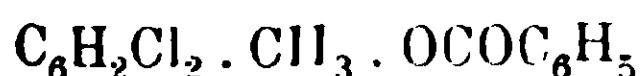
E in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4Cl_2OH . COOH$
H	2,36	1,93
C	40,94	40,57

Di questo acido venne pure preparato l'etere metilico, sciogliendolo in alcool metilico e facendo passare in questa soluzione una corrente di acido cloridrico gassoso. Il prodotto della reazione cristallizza dall'alcool diluito in piccoli cristalli aghiformi fusibili a 124° (secondo Zincke a 121°-122°).

II.

Derivato benzoilico del dicloro-para-cresol

$C_6H_2Cl_2 . CH_3 . OCOC_6H_5$

Il dicloro-para-cresol, ottenuto clorurando del cresol col cloruro di solforile, venne sciolto in soluzione di potassa caustica al 60 % e trattato con cloruro di benzoile. Riscaldando per circa 1 ora a 6 m. si depositò una sostanza bianca oleosa che per raffredda-

mento solidificò. Trattata con carbonato sodico e cristallizzata dall'etere di petrolio si presentò sotto forma di grossi prismi appartenenti al sistema monoclino, i quali fondono a 89°.

All'analisi ha dato i risultati che seguono:

Gr. 0,2767 di sostanza hanno dato gr. 0,28799 di AgCl.

E cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2.CH_3.OCOC_6H_5$
Cl	25,73	25,26

Analogamente si è preparato il derivato benzoilico del dicloro-para-cresol ottenuto per l'azione del cloro sul para-cresol. Anche il prodotto di questa reazione dà gli stessi grossi cristalli prismatici appartenenti al sistema monoclino e che fondono a 89°.

All'analisi anche questo etere ha dato risultati che corrispondono alla formola assegnatagli:

Gr. 0,2664 di sostanza hanno dato gr. 0,27909 di AgCl.

E cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2CH_3.OCOC_6H_5$
Cl	25,90	25,26

Derivato metilico del dicloro-para-cresol

Gr. 7 di para-cresol, ottenuto per l'azione del cloro sul para-cresolo, sciolti in alcool metilico contenente gr. 2,30 di potassa caustica vennero trattati con gr. 6 di ioduro di metile. La miscela venne risdaldata in pallone a 6 m. con refrigerante a ricadere per 5 ore. Eliminato l'alcool metilico, e distillato il prodotto in corrente di vapor d'acqua, passò una sostanza oleosa incolora che rettificata distillò a 234° (a pressione normale). Dimostra di essere identica al derivato metilico ottenuto dal cresolo biclorurato ottenuto da Mazzara.

Acido dicloro-anisico.

L'etere metilico precedentemente ottenuto venne ossidato riscal-

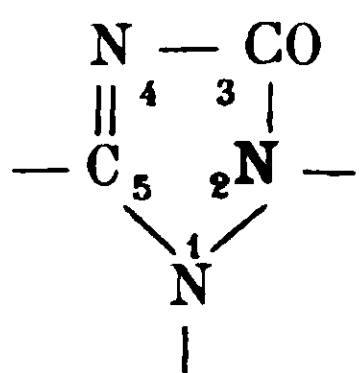
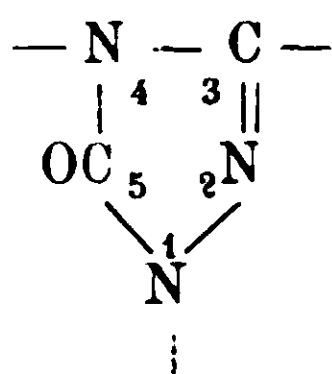
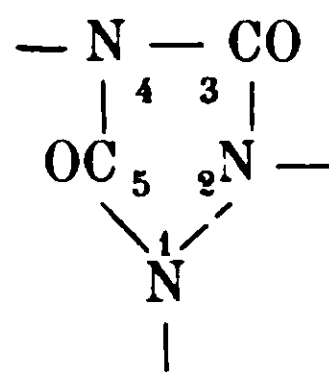
dandolo per 50 ore con acido nitrico di densità 1,15. Il prodotto purificato cristallizza dall'alcool in aghi bianchi, splendenti, fusibili a 200°-201°. Solubili senza alterazione nell'acido nitrico.

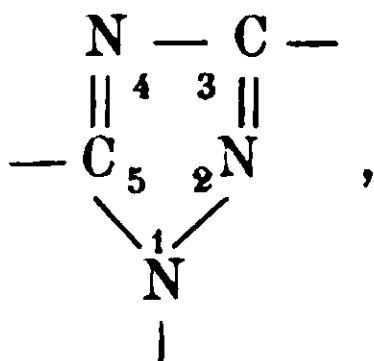
Anche questo acido dicloro-anisico venne saponificato riscaldandolo in tubo chiuso con acido iodidrico per 15 ore a 130°-140° e il prodotto della reazione cristallizza in aghi bianchi fusibili a 265°.

Esso sia per il punto di fusione che per le altre sue proprietà, appare evidentemente identico all'acido 3-5 dicloro-para-ossi-benzoico di Löessner e Zincke, al quale si era giunti parimente partendo dal dicloro-cresol ottenuto per l'azione del cloruro di solforile sul para-cresol.

Parma. Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1899.

Sopra alcuni composti ossigenati del pirrodiazolo; nota di A. ANDREOCCI e V. MANNINO.

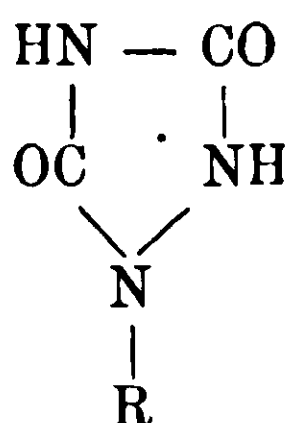
Come è noto i pirrodiazoloni e gli urazoli ([1])

```
    N — CO              — N — C —            — N — CO
    ||4  3 |              | 4  3 ||             | 4  3 |
 — C5    2N —           OC5    2N            OC5    2N —
     \ 1 /                 \ 1 /                \ 1 /
      N                     N                    N
      |                     |                    |
pirrodiazoloni 3      pirrodiazoloni 5         urazoli
```

per azione del pentasolfuro di fosforo si riducono in pirrodiazoli:

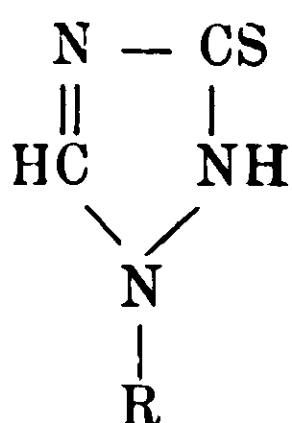
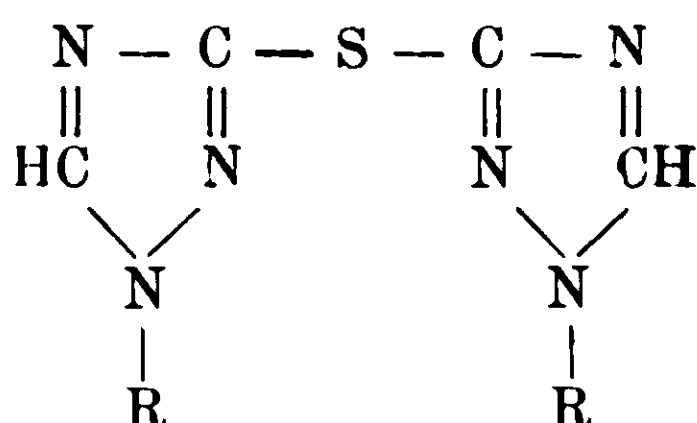
```
    N — C —
    ||4  3 ||
 — C5    2N    ,
     \ 1 /
      N
      |
```

([1]) Preferiamo assegnare a questi composti la forma carbonilica, non ritenendo meno probabile quella ossidrilica.

con eliminazione di uno o due atomi d'ossigeno e talvolta perdita dei radicali alcoolici, che non sono attaccati direttamente ai carboni 3 e 5. Anche i pirrazoloni analogamente dànno i pirrazoli.

L'azione riducente del pentasolfuro fu da uno di noi [1] ritenuta molto complessa, probabilmente dovuta o ai fosfuri d'idrogeno, od ai prodotti fosforosi, oppure all'idrogeno solforato, composti che si formano per reazioni secondarie.

Recentemente il prof. G. Pellizzari e il sig. A. A. Ferro [2] moderando l'azione del pentasolfuro, hanno potuto ottenere dagli alchilurazoli

```
HN — CO
 |    |
OC    NH
  \  /
   N
   |
   R
```

dei composti solforati assai interessanti perchè rappresentano i prodotti intermedii della riduzione; questi sono indicati dai seguenti schemi:

```
N — CS          N — C — S — C — N
||   |          ||  ||      ||  ||
HC   NH         HC  N       N   CH
  \ /             \/         \ /
   N               N          N
   |               |          |
   R               R          R
```

alchil 3 solfopirrodiazoli — solfobisalchilpirrodiazoli

Inoltre hanno cercato di spiegare il meccanismo della reazione del pentasolfuro, tentando di ridurre alcuni di questi composti solforati in pirrodiazoli, sia per azione dell'idrogeno solforato, come per quella del solfuro ammonico; ma non arrivarono ad ottenere neppure una traccia del corrispondente pirrodiazolo.

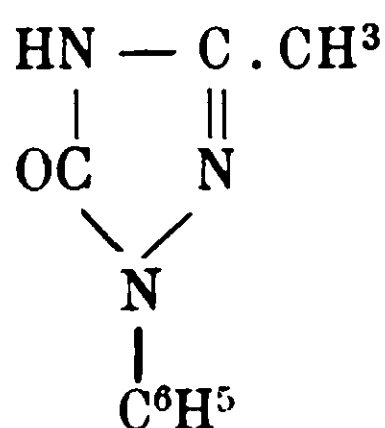
Infine trovarono che usando il trisolfuro in luogo del pentasol-

(1) A. Andreocci. Ricerche eseguite nell'Istituto Chimico di Roma, anno 1891-92, pag. 402.
(2) Gazz. Chim. Ital., anno XXVIII, parte 2ª, pag. 540.

furo, a parità di condizioni, la reazione non procede più sollecitamente, nè dà maggior rendimento.

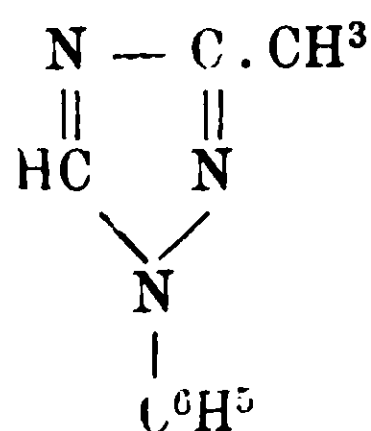
Quindi, da queste ultime esperienze sarebbero venuti alla conclusione che nè l'idrogeno solforato, nè il solfuro fosforoso sembrano agevolare per le sostanze esperimentate, l'azione riducente del pentasolfuro.

Ora noi abbiamo voluto provare sopra il fenil(1)metil(3)pirrodiazolone(5)

```
HN — C . CH³
|     ||
OC    N
  \  /
   N
   |
  C⁶H⁵
```

l'azione dei fosfuri d'idrogeno, che si generano nella scomposizione dell' acido fosforoso per opera del calore, al fine di poter dimostrare se l'azione riducente del pentasolfuro può essere, o no, dovuta ai fosfuri d'idrogeno.

Molte sono state le nostre prove; abbiamo aumentato la quantità dell'acido fosforoso, da parti uguali al triplo, variata la temperatura di riscaldamento, da 180° a 300°, e la durata dell' operazione, da poche ore a 18; agendo sempre in vaso aperto.

Quantunque si ottenesse coll'acido fosforoso una massa fusa omogenea e si avesse sempre un notevole sviluppo di fosfuro d' idrogeno, pure non abbiamo mai potuto ottenere una quantità sufficiente di fenil(1)metil(3)pirrodiazolo

```
N — C . CH³
||    ||
HC    N
  \  /
   N
   |
  C⁶H⁵
```

da permetterci la sua sicura identificazione.

Si formano sempre traccie di un composto che rassomiglia per le proprietà basiche e per la solubilità nei solventi al fenilmetil-

pirrodiazolo, ma perchè inquinato da altre sostanze, non si è potuto caratterizzare nè col punto di fusione, nè col composto mercurico.

Quando non si è prolungato molto il riscaldamento. oppure aumentata notevolmente la temperatura, si riottiene una gran parte di fenilmetilpirrodiazolone inalterato.

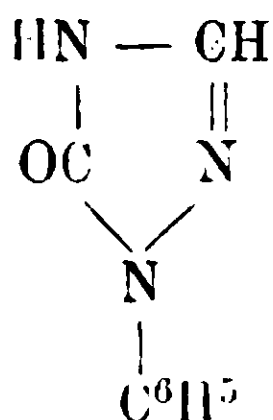
Abbiamo voluto tentare sullo stesso fenilmetilpirrodiazolone l'azione del fosforo ordinario per vedere se, al pari dei suoi solfuri, fosse capace di eliminarne l'ossigeno.

Si è riscaldato in atmosfera d'anidride carbonica secca, sopra e sotto i 200°, il fosforo sul primo non sembra sciogliersi nella sostanza fusa e si raccoglie liquido in fondo, poi i suoi vapori si sprigionano lentamente dalla massa ed infine in gran parte si trasforma nella modificazione rossa.

Anche da questa esperienza non abbiamo potuto stabilire la formazione del fenilmetilpirrodiazolo, quantunque si riescisse a separare una piccola porzione avente i caratteri basici dei pirrodiazoli, ma oleosa.

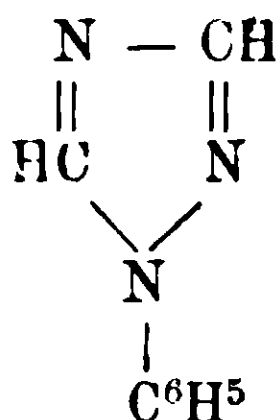
Da ciò deduciamo che l'ossigeno dei pirrodiazoloni(5) con molta difficoltà potrà essere eliminato direttamente dall' acido fosforoso, dai fosfuri d'idrogeno e dal fosforo in condizioni simili a quelle per le quali si effettua tale eliminazione col pentasolfuro di fosforo.

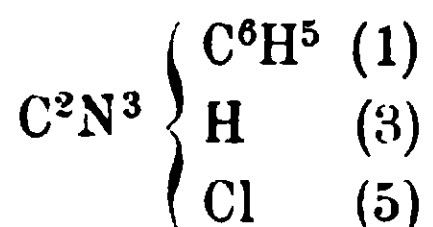
Da alcune esperienze fatte da uno di noi [1] sull'azione dei cloruri e dell'ossicloruro di fosforo, specialmente sul fenil(1)pirrodiazolone(5)

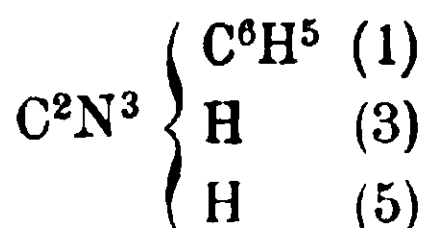
```
HN — CH
|     ||
OC    N
  \  /
   N
   |
  C⁶H⁵
```

rileviamo che in certe circostanze anche i cloruri di fosforo si

[1] A. Andreocci, Rendiconti Accademici dei Lincei, vol. VI, 1° sem, 1897, pag. 114.
Id. id. pag. 217.

comportano da riducenti come i solfuri di fosforo, poichè si ottenne fra i prodotti principali della reazione il fenilpirrodiazolo.

```
N — CH
||    ||
HC    N
  \  /
   N
   |
  C⁶H⁵
```

Infatti riscaldando il fenilpirrodiazolone con tricloruro di fosforo in tubi chiusi a 180° si ottengono come prodotti principali, oltre il fenil(1)cloro(5)pirrodiazolo

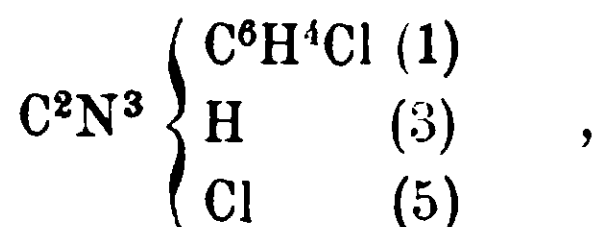
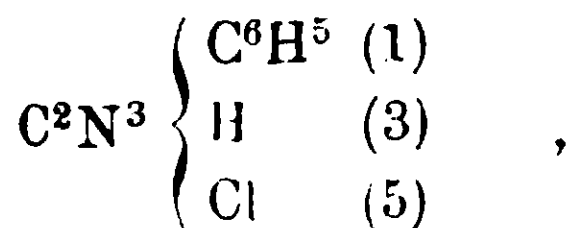
$$C^2N^3 \begin{cases} C^6H^5 & (1) \\ H & (3) \\ Cl & (5) \end{cases}$$

e l'anidride $C^{16}H^{12}ON^6$, anche il fenilpirrodiazolo

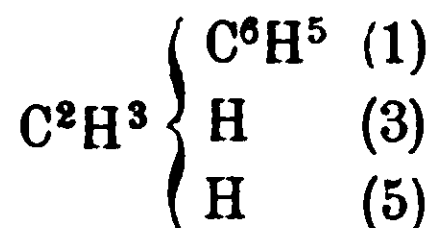
$$C^2N^3 \begin{cases} C^6H^5 & (1) \\ H & (3) \\ H & (5) \end{cases}$$

Da ciò risulta che il tricloruro in tale reazione ha agito da sostituente, da disidratante e da riducente.

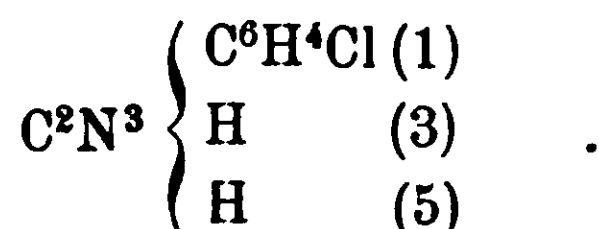
Non solo, ma riscaldando il fenilpirrodiazolone con miscuglio di pentacloruro e ossicloruro di fosforo fra 180° e 200°, si ottenne fra i prodotti principali oltre il clorofenil(1)cloro(5)pirrodiazolo

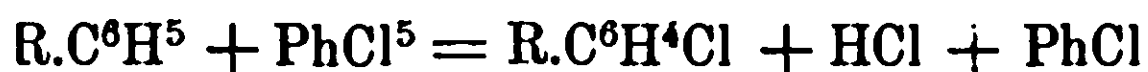
$$C^2N^3 \begin{cases} C^6H^4Cl & (1) \\ H & (3) \\ Cl & (5) \end{cases} ,$$

il fenil(1)cloro(5)pirrodiazolo

$$C^2N^3 \begin{cases} C^6H^5 & (1) \\ H & (3) \\ Cl & (5) \end{cases} ,$$

il prodotto clorurato anidridico $C^{16}H^{11}ClN^{6}O$, anche il fenilpirrodiazolo

$$C^2H^3 \begin{cases} C^6H^5 & (1) \\ H & (3) \\ H & (5) \end{cases}$$

e un clorofenilpirrodiazolo che per il suo comportamento gli deve corrispondere la formola:

$$C^2N^3 \begin{cases} C^6H^4Cl & (1) \\ H & (3) \\ H & (5) \end{cases}$$

La formazione di queste due ultime sostanze è dovuta certamente al tricloruro di fosforo che si genera dal pentacloruro per l'azione clorurante ([1]) che questo esercita sul fenile:

$$R.C^6H^5 + PhCl^5 = R.C^6H^4Cl + HCl + PhCl$$

il pentacloruro di fosforo nelle condizioni sovraaccennate agisce dunque da clorurante, da sostituente, da disidratante ed infine da riducente.

Invece quando si riscalda il fenil(1)pirradiazolone con ossicloruro di fosforo a 200° si formano soltanto il fenil(1)cloro(5)pirrodiazolo e l'anidride $C^{16}H^{12}ON^{6}$, perchè l'ossicloruro si comporta soltanto da sostituente e da disidratante.

Da queste esperienze risulta che dal fenilpirrodiazolone per opera dei cloruri di fosforo, si genera il fenilpirrodiazolo quando è presente il tricloruro di fosforo, o questo si forma per reazione secondaria dal pentacloruro; mentre quando s' impiega il solo ossicloruro di fosforo, che pel suo modo di reagire non dà luogo alla formazione di composti fosforosi, non apparisce il fenilpirrodiazolo.

([1]) Il pentacloruro di fosforo si comporta preponderatamente da clorurante sul fenile del composto pirrodiazolonico, quando si riscalda in recipiente aperto a 150°, infatti per $^2/_3$ in circa si trasforma in tricloruro, (loco citato).

Quindi tale riduzione deve attribuirsi essenzialmente ai prodotti fosforosi.

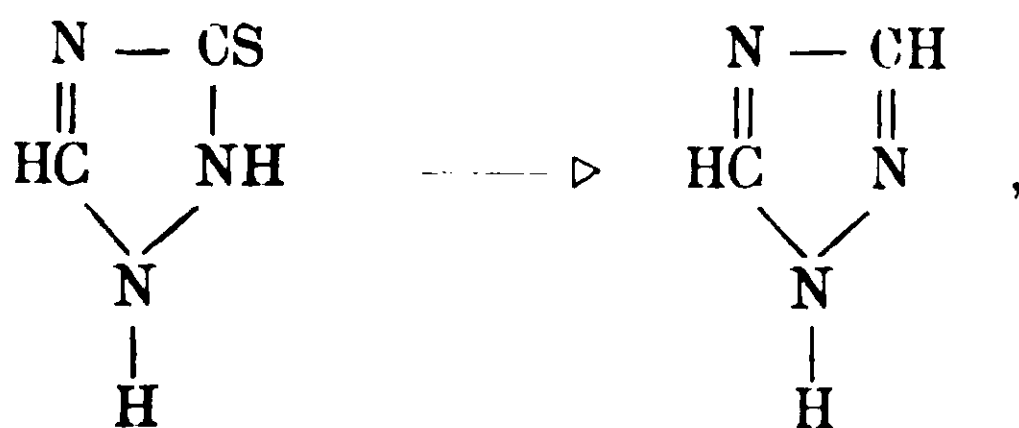
In seguito alle nostre esperienze per le quali abbiamo dimostrato essere molto difficile che l'acido fosforoso e i fosfuri d'idrogeno possono direttamente eliminare l'ossigeno dai pirrodiazoloni, abbiamo l'opinione che la riduzione effettuata dai prodotti fosforosi si eserciti non sul pirrodiazolone, ma sul composto clorurato che rappresenterebbe il termine intermedio del passaggio del pirrodiazolone a pirrodiazolo.

Ci sembra ancora che il comportamento dei solfuri di fosforo, sopra i composti ossigenati del pirrodiazolo, debba essere del tutto analogo a quello dei cloruri di fosforo sopra i pirrodiazoloni; in entrambe le reazioni si formano dei prodotti intermedii o solforati o clorurati.

Se i prodotti clorurati saranno ridotti dai composti fosforosi probabilmente così potrà avvenire per quelli solforati.

Però, se non abbiamo ancora fatti che ci dimostrano l'eliminazione dello zolfo per opera dei prodotti fosforosi, possiamo ritenere che l'atomo di zolfo non è come l'ossigeno così tenacemente saldato al nucleo pirrodiazolico, poichè può eliminarlo anche un semplice processo d'ossidazione.

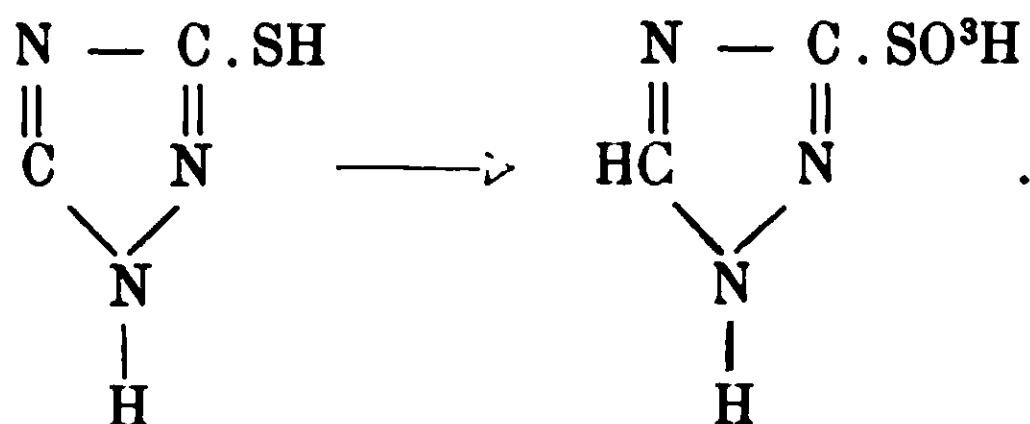
Infatti Freund [1] dal 3-tiopirrodiazolo per azione dell'acqua ossigenata ottenne come prodotto finale il pirrodiazolo

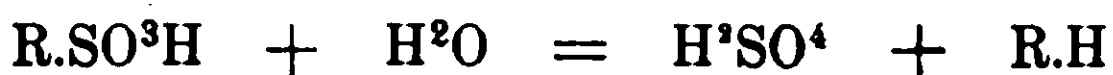
```
N — CS                N — CH
||   |                ||   ||
HC   NH   ------>     HC   N   ,
  \ /                   \ /
   N                     N
   |                     |
   H                     H
```

L'eliminazione poi dello zolfo per ossidazione, si può spiegare col carattere elettronegativo del nucleo pirrodiazolico [2], infatti il prodotto solforato agendo sotto la tautomera forma solfidrilica,

(1) Berichte vol. XXIX. pag. 2488.

(2) A. Andreocci. Il Pirrodiazolo 2.4, ed i suoi derivati. Memorie Società di Scienze (detta dei XL) Serie 3ª, Volume XI, Capitolo VI (*Relazioni del pirrodiazolo 2.4. col benzolo* ecc.

dovrebbe in definitiva condurre ad un acido solfonico

```
N — C.SH               N — C.SO³H
‖    ‖                 ‖    ‖
C    N    ——————>     HC    N      .
 \  /                   \  /
  N                      N
  |                      |
  H                      H
```

Ora siccome i carboacidi del pirrodiazolo sono poco stabili (tanto che i più resistenti si decompongono al punto di fusione, analogamente agli acidi benzolcarbonici contenenti più gruppi sostituenti elettronegativi) così facilmente si deve staccare il gruppo solfonico forse per opera di una molecola d'acqua

$$R.SO^3H + H^2O = H^2SO^4 + R.H$$

e generarsi il pirrodiazolo ([1]).

Dal Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Catania.

([1]) Anche gli acidi benzol solforici, contenenti più gruppi sostituenti elettronegativi (Fi, Cl, Br, NO^2 ecc.), per opera degli elementi dell'acqua perdono allo stato di acido solforico il gruppo solfonico, specialmente se si riscaldano con acido cloridrico.

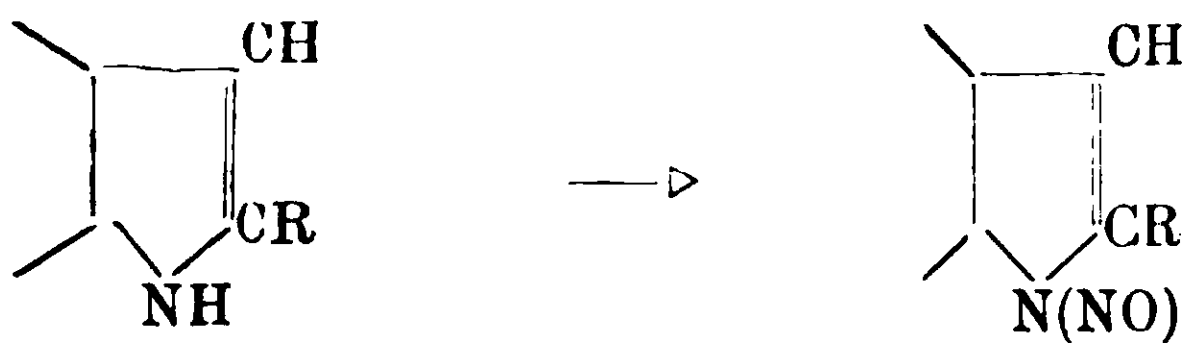
Sopra alcuni β-nitrosoindoli

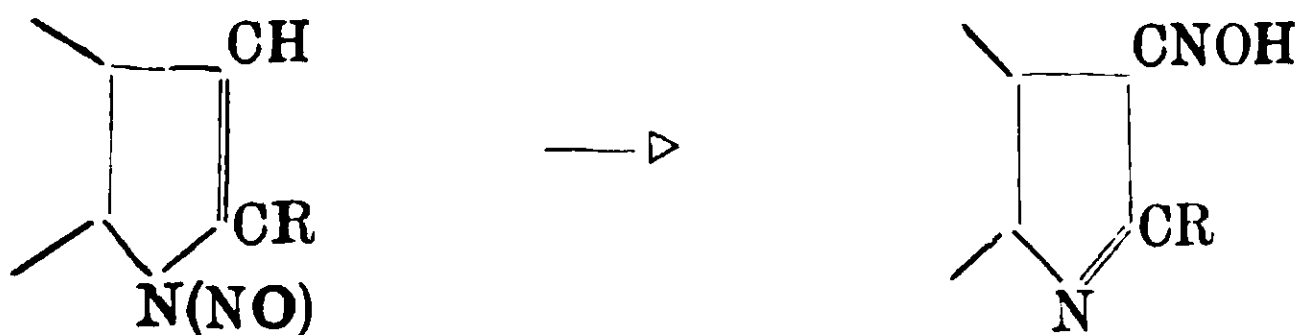
nota di **M. SPICA** e **F. ANGELICO**.

(*Giunta il 5 luglio 1899*).

In una nota precedente uno di noi aveva dimostrato che i nitrosoindoli che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra gl' indoli α-sostituiti, molto probabilmente non si devono considerare come veri nitrosoderivati. E questo per il fatto che i nitrosoindoli non sono colorati in verde od azzurro nè allo stato solido, nè in soluzione; perchè non reagiscono con l'idrossilamina nè in soluzione acida, nè alcalina; ed infine per la loro proprietà di sciogliersi facilmente negli alcali per dare soluzioni fortemente colorate in giallo. Da tali soluzioni vengono separati facilmente dall' anidride carbonica, oppure, in modo assai più comodo come noi abbiamo trovato, per mezzo dell' acido borico. Queste reazioni presentano una grande analogia con quelle che sono proprie ad alcune altre classi di composti che nella loro molecola contengono il residuo ossimmico, e particolarmente con alcuni isonitrosochetoni —CO—C(NOH)— e con quelle sostanze, scoperte da Adolfo von Baeyer, che si chiamano nitrosofenoli, e che devono venir considerate come monossime di chinoni. Per queste ragioni noi ammettemmo fin d' allora che anche nella molecola dei β-nitrosoindoli sia contenuto l'aggruppamento (= NOH) unito all' atomo di carbonio del nucleo indolieo in posizione β.

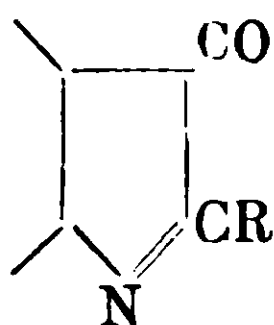
Anco nel caso degl' indoli si può supporre che in una prima fase si formi una vera nitrosoammina, per azione dell'acido nitroso (nei fenoli un etere nitroso):

```
 \____CH              \____CH
 |    ||              |    ||
 |    ||     ——▷      |    ||
 |    ||CR            |    ||CR
/ \  /               / \  /
   NH                  N(NO)
```

e che poi questa subisca la trasposizione espressa dallo schema:

```
 \____CH              \____CNOH
 |    ||              |    |
 |    ||     ——▷      |    |
 |    ||CR            |    |CR
/ \  /               / \  //
  N(NO)                 N
```

Secondo questo modo di vedere i β-nitrosoindoli sarebbero da considerarsi come le ossime dei chetoni a catena chiusa:

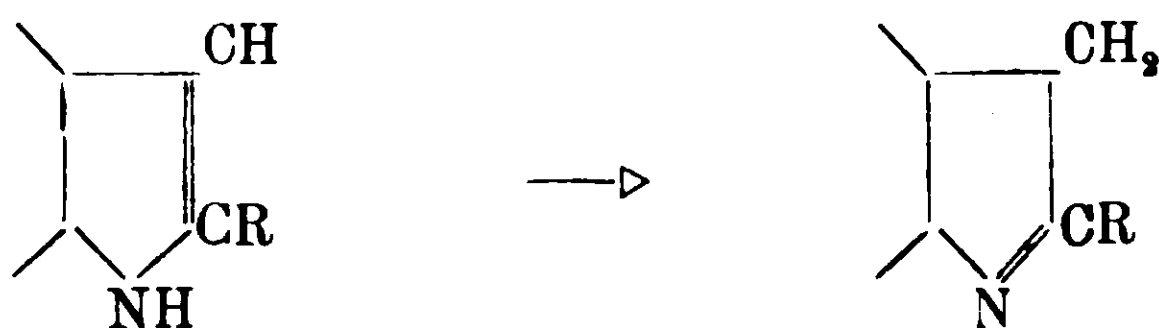
CO

CR

N

e perciò come derivati di una forma tautomera degl' indoli:

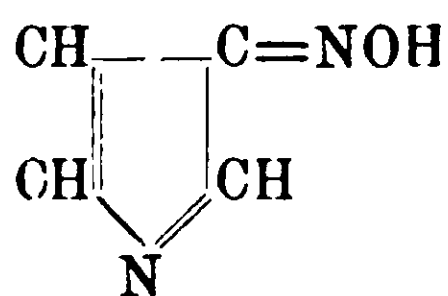
CH　　　　CH_2

CR　—▷　CR

NH　　　　N

I β-nitrosoindoli, di cui finora pochissimi se ne conoscono, vennero ottenuti per azione dei nitriti sopra gl' indoli in soluzione acida, precisamente nello stesso modo con cui si preparano i nitrosofenoli. Quest' ultimi però si possono ottenere anche facendo reagire sui fenoli gli eteri dell' acido nitroso in presenza di alcoolato sodico. In questo modo si arriva direttamente ai sali dei nitrosofenoli.

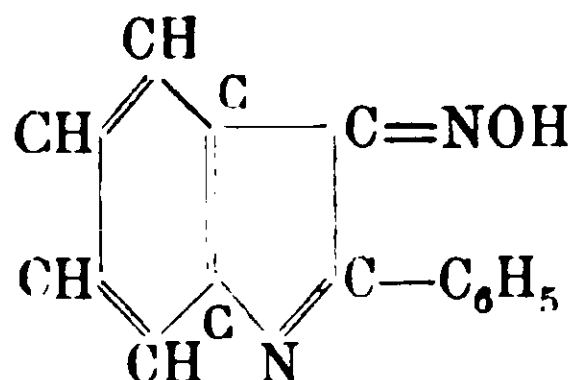
Se le nostre vedute sulla costituzione dei nitrosoindoli erano esatte, era quindi da aspettarsi che queste sostanze si dovessero del pari potere ottenere anche per azione del nitrito d' amile in presenza di etilato sodico; in tal modo rimarrebbe anche escluso che nella loro molecola fosse contenuto il gruppo —C—NO, giacchè nessun vero nitrosoderivato finora è stato ottenuto per mezzo di questa reazione. L' esperienza ha corrisposto pienamente alle nostre previsioni. Per azione del nitrito di amile in presenza di etilato sodico si arriva agli stessi nitrosoindoli che prima d' ora vennero ottenuti operando con acido nitroso in soluzione acida e per questa via siamo riusciti, con rendimento pressochè quantitativo, a preparare nuovi nitrosoindoli che per altro mezzo era stato finora impossibile di ottenere; ci basta accennare al fatto che il pirrolo stesso, che viene profondamente alterato dagli acidi, anche diluiti, con tutta facilità fornisce un composto il quale è senza

dubbio da riguardarsi come il sale dell'ossima

```
CH— —C=NOH
||      |
CH\   //CH
    N
```

Tale reazione, di indole molto generale, conferma le nostr
vedute sulla struttura di queste interessanti sostanze, e pel fatt
che avviene solo con gl'indoli β-sostituiti, si presta benissimo
stabilire la loro costituzione.

In questa nota preliminare noi comunicheremo una parte soltan
delle esperienze che si riferiscono alle ricerche da noi esegui
riserbandoci di pubblicare il rim nente quando i mezzi di quest
Laboratorio ci permetteranno di effettuare uno studio complet
ed esauriente.

Nitroso α-fenilindolo

```
       CH
CH//\C———C=NOH
 |    ||    |
CH\\ /C\ //C—C6H5
    CH   N
```

Questa sostanza era già stata ottenuta da Emilio Fischer p
azione del nitrito sodico sopra la soluzione acetica dell'α-fen
lindolo.

Per la preparazione del nitroso α-fenilindolo partimmo dall'α-
nilindolo ottenuto con le norme indicate da Fischer (1) scaldan
a bagno ad olio a 180° l'acetofenonidrazone con cloruro di zi
co fuso.

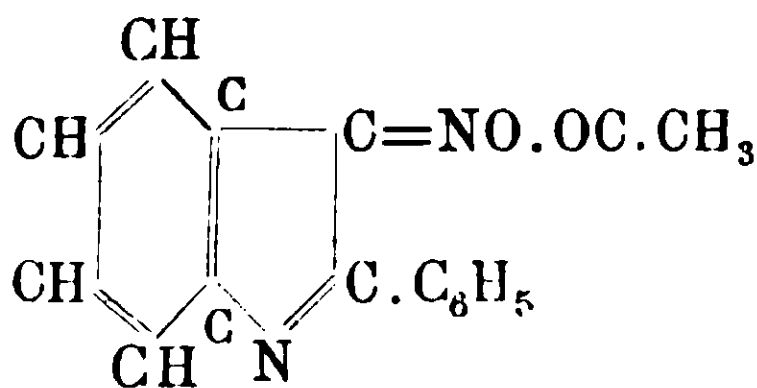
Grammi 5 di α-fenilindolo si sciolsero in alcool assoluto su
si era fatto agire del sodio nel rapporto di un atomo di ques
per una molecola di fenilindolo. Avuta la soluzione completa d
l'α-fenilindolo e raffreddatala con ghiaccio vi si fece agire, gocc
a goccia e agitando, del nitrito d'amile nella quantità corrispo

(1) Ann.: T. 236, pag. 133.

dente ad una molecola. Il liquido quasi incoloro da principio divenne giallo e mano mano che si andava aggiungendo il nitrito d'amile divenne bruno. Lasciata la bevutina a digerire in ambiente freddo per alcune ore si separò dal liquido una massa cristallina gialla costituente il sale sodico del nitroso α-fenilindolo. Versata la massa in acqua, agitata con etere in imbuto a chiavetta per separare dalla miscela l' alcool amilico formatosi nella reazione, si trattò la soluzione acquosa con acido solforico diluito (1: 4) con che si pose in libertà il nitrosoindolo sotto forma di polvere gialla cristallina. Raccolto il precipitato su filtro alla pompa e lavatolo ripetutamente con acqua si essiccò a b. m. e poscia lo si cristallizzò due volte dall'acido acetico bollente.

Il nitrosofenilindolo così ottenuto si presenta in squamette lucenti, di color giallo d'oro fondenti a 250°, perfettamente identico a quello ottenuto per altra via da Emilio Fischer. Allo scopo di meglio stabilirne l' identità ne abbiamo preparato i corrispondenti derivati acetilici e benzoilici.

Acetilderivato del nitroso α-fenilindolo.

```
       CH
     //  \ C
  CH        ---- C=NO.OC.CH3
   |      ||     |
   |      ||     |
  CH      ||     C.C6H5
     \\  / C \  //
      CH      N
```

L' acetilderivato si ottenne facendo agire in lieve eccesso anidride acetica sul nitrosofenilindolo. Il nitrosoindolo si pose a ricadere su rete metallica in bevutina con l' anidride finchè si ebbe la soluzione completa. Il prodotto ottenuto si alcalinizzò con eccesso di carbonato sodico, che determinò la separazione di una polvere cristallina rossa. Separato per filtrazione alla pompa il precipitato formato di acetilderivato e lavatolo ripetutamente con acqua fino ad avere reazione neutra delle acque di lavaggio, si essiccò a b. m. e quindi si cristallizzò due volte dall' etere di petrolio. Il prodotto puro così ottenuto era formato di aghi rossi lucenti e fondenti a 121°. — Si preparò anco l' acetilderivato del nitroso α-fenilindolo ottenuto facendo agire il nitrito sodico con

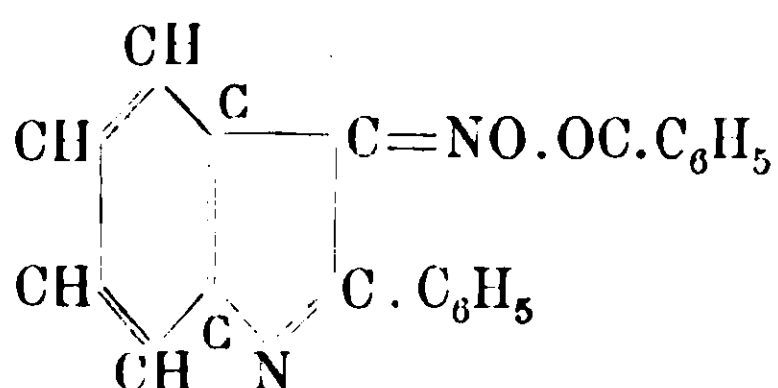
acido solforico sul fenilindolo; il prodotto ottenuto in queste condizioni si presentò identico nel colorito, forma cristallina e punto di fusione a quello ottenuto adoperando il nitrito d'amile, ciò dimostra che i due nitroso indoli benchè preparati con metodi diversi sono identici.

Gr. 0,153 di sostanza diedero cc. 14,5 di azoto alla temp. 18° e alla pressione di 762 mm.

In cento parti :

	calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$	trovato
N	10,60	11,04

Benzoilderivato del nitroso α-fenilindolo

```
       CH
      //\ C
  CH/    \———C=NO.OC.C6H5
    |     :   |
    |     :   |
  CH\    /\  C . C6H5
     \\ / C \ //
     CH      N
```

Per la preparazione del benzoilderivato si seguì il processo di Baumann e Schotten.

Grammo uno di nitrosofenilindolo fu disciolto a caldo in gr. 20 di soluzione d'idrato sodico al 10 % ed al miscuglio freddo si aggiunse goccia a goccia, agitando fortemente in cilindro di vetro con tappo smerigliato, del cloruro di benzoile. — Sin dall'inizio dell'operazione cominciò a separarsi nel liquido una sostanza rossa la cui quantità andò sempre crescendo. Completata la reazione il benzoilderivato si filtrò alla pompa e lavato prima con soluzione diluita d'idrato sodico si completò il lavaggio con acqua fino ad avere reazione neutra del filtrato. Il prodotto seccato prima all'aria e poi nel vuoto sull'acido solforico, fu cristallizzato due volte dal benzolo bollente; per raffreddamento cristallizzò il benzoilnitroso α-fenilindolo in aghi splendenti fortemente colorati in rosso, solubili in alcool e poco nell'etere di petrolio, che fusero senza decomporsi a 151°-152°.

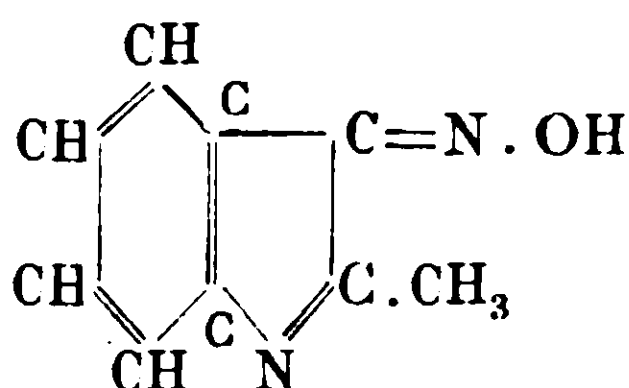
All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1548 di sostanza fornirono cc. 12,2 di azoto alla t. 18° e pressione di 762 mm.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{14}O_2N_2$
N	9,18	8,60

Nitroso α-metilindolo

```
        CH
      //  \ C
   CH      ‖——— C=N.OH
   |       ‖    |
   CH      ‖    C.CH3
     \\  / C \ //
      CH      N
```

L' azione dell' acido nitroso sopra il metilchetolo, operando in soluzione acida, è stata studiata da Jackson ([1]) e da Emilio Fischer ([2]), i quali però non sono riusciti ad ottenere composti definiti; operando in soluzione alcalina la reazione procede assai netta.

Il nitroso α-metilindolo si ottenne facendo agire il nitrito d' amile sull' α-metilchetolo.

Gr. 5 di metilchetolo, ottenuto per l' azione del cloruro di zinco fuso sull' acetonfenilidrazone si sciolsero in gr. 12 di alcool assoluto su cui s' era fatto agire gr. 1 di sodio metallico e raffreddando la soluzione con neve vi si aggiunsero poco a poco gr. 4,5 di nitrito d' amile. Il liquido dapprima leggermente giallo per l' aggiunta di nitrito, divenne bruno lasciando depositare qualche cristallino dorato. Dopo alcune ore di riposo la reazione era avvenuta completamente con formazione di polvere gialla e di alcool amilico. Versata la massa in imbuto a chiavetta e aggiuntavi dell' acqua si agitò con etere solforico allo scopo di asportare l' alcool amilico. La soluzione acquosa liberata dall' alcool amilico fu addizionata con soluzione satura di acido borico con che precipitò il nitroso α-metilindolo in polvere cristallina di colore gial-

(1) Berichte T. 14°, p. 880.
(2) Ann. T. 236°, 128.

lastra. Separato il precipitato alla pompa si lavò con poca acqua fino a che non si ebbe più reazione acida nel liquido che filtrava e si essiccò su vetro d'orologio a b. m. La sostanza secca si fece bollire a ricadere con poco cloroformio allo scopo di fare sciogliere in questo solvente la maggior parte delle impurezze. Separato per filtrazione alla pompa il nitrosometilindolo e lavatolo con cloroformio fino ad avere il filtrato quasi incoloro, si pose a diseccare all'aria. Quando tutto il cloroformio che impregnava la massa del precipitato si fu volatilizzato si sciolse la sostanza nella quantità necessaria di alcool assoluto a caldo. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separò il nitrosometilindolo che raccolto tornò a cristallizzarsi dall'alcool assoluto. Il nitrosometilindolo allo stato di purezza è in laminette splendenti giallo-verdastre, alterabili alla luce e il cui punto di fusione si ha con decomposizione a 198°, è solubile nell'acido acetico fornendo soluzione di colore rosso-bruna intensa.

La determinazione di azoto del nitroso α-metilindolo diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1233 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto alla t. 16 e pressione di 769 mm.

In cento parti:

	trovato	calcolato
N.	17,28	17,50

Il nitroso α-metilindolo presenta la doppia funzione acida e basica ad un tempo; la prima causata dalla presenza del residuo ossimico e la seconda dall'azoto legato direttamente al carbonio; ciò è reso manifesto dai fatti avendo ottenuto da un lato il sale potassico e dall'altro il cloridrato del nitroso α-metilindolo. L'azione basica si presenta meno marcata nel fenilindolo appunto per le proprietà negative del gruppo fenile.

Il nitroso α-metilindolo non fornisce prodotti di condensazione con la benzaldeide a differenza del metilchetolo; questo fatto dimostra che ha perduto il suo carattere indolico.

Sale potassico del nitroso α-metilindolo.

Il sale potassico del nitroso α-metilindolo fu preparato facendo agire soluzione alcoolica di potassa su di un'altra parimenti alcoolica di nitroso α-metilindolo Gr. 1 circa di questa sostanza si sciolse in bevutina con la quantità necessaria di alcool assoluto e nella soluzione si versò in eccesso quella della potassa nell'alcool. Trascorse 24 ore, in fondo alla bevutina si trovò depositata una massa di cristalli aghiformi giallo-aranciati che aumentò per l'aggiunta al liquido di poco etere. Per filtrazione alla pompa si separò il sale potassico che lavato con etero anidro si lasciò diseccare prima sulla calce e poscia nel vuoto sull'acido solforico. Il sale potassico del nitroso α-metilindolo assorbe rapidamente umidità ed anidride carbonica, decomponendosi e quindi nel caso di doverlo esaminare è necessità tenerlo al riparo dell'aria e dell' umidità. Il potassio venne determinato allo stato di solfato.

Gr. 0,474 di sostanza fornirono gr. 0,207 di solfato neutro di potassio corrispondente a gr. 0,09279 di potassio.

In cento parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_9H_7KN_2O$
K	19,57	19,69

Il sale sodico del nitroso α-metilindolo si prepara in modo analogo e dà le seguenti reazioni coi sali metallici:

Con soluz di nitr. d'arg.—precip. rosso cupo insolub. in eccesso reatt.
» » » clor. ferrico— » giallo sporco » » »
» » » solf. ferroso— » verde pomo e dopo bruno » »
» » » » di zinco— » giallo cetrino » »
» » » » di magnesio—nessun precipitato.
» » » » di allumina — precip. giallo cetrino insol. in eccesso reatt.
» » » » di rame — » verde un po' solub. » »
» » » nitrato di bism. — » bruno solubile » »
» » » » di bario —lieve precipitato bianco, dopo riposo.
» » » » mercuroso—precipit. bianco e dopo bruno solub. in ecc.

Il nitroso metilchetolo è stabile al permanganato in soluzione alcoolica; questo fatto esclude la presenza di un doppio legame

fra carbonio e carbonio; il doppio legame invece fra carbonio ed azoto è stabile rispetto a questo reattivo, come Angeli [1] per la prima volta ha messo in rilievo.

Cloridrato del nitroso α-metilindolo.

Grammo uno di nitroso α-metiiindolo fu trattato in bevutina asciutta con eccesso di acido cloridrico concentrato; si ottenne così una soluzione bruna la quale dopo poco si rapprese in massa cristallina. Raccolto il prodotto solido su filtro alla pompa e lavatolo con acido cloridrico puro si fece diseccare sulla calce; dopo essiccamento si ottenne la sostanza in massa cristallina di color verde oliva, solubile nell'acqua con parziale decomposizione. La sostanza è molto alterabile ed all'aria perde facilmente acido cloridrico. La seguente analisi dimostra però che il composto è in gran parte costituito dal cloridrato del nitroso metilindolo.

Determinazione di cloro.

Gr. 0,25 di sostanza si sciolsero in acqua, si addizionò in piccolo eccesso soluzione di carbonato sodico puro e si separò per filtrazione il nitrosoindolo. Raccolto il liquido filtrato con le acque di lavaggio, neutralizzato esattamente con acido nitrico, si portò il tutto a volume di cc. 250.

CC. 50 della soluzione sudetta, tenendo come indicatore il cromato neutro di potassio, richiesero cc. 3 di soluzione di nitrato d'argento decinormale corrispondenti a gr. 0,01095 di acido cloridrico.

In cento parti:

	calcolato	trovato
HCl	22,80	21,90.

Riduzione del nitroso α-metilindolo.

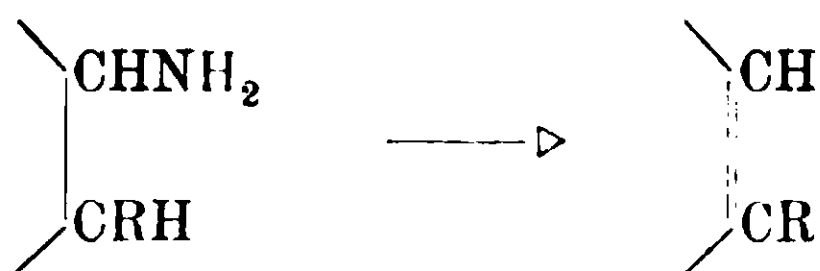
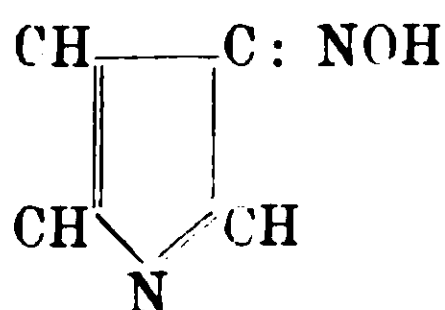
La riduzione del nitroso α-metilindolo fu tentata con diversi

(1) Gazzetta Chimica Italiana, V. XXVIII, p. I, pag. 13.

processi e cioè: con sodio ed alcool assoluto; polvere di zinco ed acido acetico; limatura di stagno ed acido cloridrico; però i risultati avuti dai varii saggi furono poco soddisfacenti, poichè i prodotti di distillazione quantunque d'odore e di reazione basica, in modo da non far nascere dubbio sull'avvenuta riduzione, quando si neutralizzarono con acido cloridrico e si evaporarono per separare il cloridrato della base, fornirono sempre residui di aspetto resinoso, di colore che variava dal rosso violetto al rosso bruno, insolubili in acqua, solubili in alcali con colorazione violetta e negli acidi con colorazione rossa. In ogni caso nei prodotti di decomposizione si riconosceva all'odore il metilindolo la cui formazione si spiega ammettendo che dal prodotto di riduzione per influenza degli acidi si elimini una molecola di ammoniaca rigenerando l'indolo primitivo così:

$$\begin{array}{l} \diagdown CHNH_2 \\ | \\ \diagup CRH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \diagdown CH \\ \| \\ \diagup CR \end{array}$$

Nitrosopirrolo.

$$\begin{array}{ccc} CH & — & C:NOH \\ \| & & | \\ CH & & CH \\ & \diagdown N \diagup & \end{array}$$

Grammi 4,5 di pirrolo puro si versarono in gr. 15 circa di alcool assoluto nel quale si era disciolto gr. 1,50 di sodio metallico curando di raffreddare con ghiaccio la bevuta ove si faceva avvenire la reazione, quindi, mantenendo sempre ben freddo il prodotto, vi si fecero gocciolare gr. 7,60 di nitrito d'amile agitando continuamente la massa. Il liquido appena giallastro da principio si colorò in seguito in rosso-bruno intenso e dopo riposo di ventiquattr'ore si ebbe un deposito di cristalli color ranciato costituito del sale sodico del nitrosopirrolo. Raccolto il prodotto solido su filtro alla pompa, lo si lavò rapidamente con alcool assoluto ed in seguito con etere anidro, quindi si pose nel vuoto sopra acido solforico. L'aspetto di questo sale è come di polvere bruna cri-

stallina che assorbe rapidamente l'ossigeno divenendo nera, solubile in acqua e la soluzione tinge in nero la pelle e la carta.

Trattando questo sale sodico con acidi si ottiene un precipitato giallo-bruno che all'aria prontamente annerisce. — In causa della grande alterabilità di questa sostanza e della mancanza dei mezzi necessarii, all'analisi non si sono potuti ottenere numeri soddisfacenti. Non vi ha però dubbio che anche in questo caso si tratti del sale sodico dell'isonitrosopirrolo.

Il sale sodico dell'isonitroso pirrolo in soluzione acquosa fornisce per doppio scambio sali di argento, di mercurio e di rame insolubili.

Riduzione del nitroso pirrolo

Venne trattata la riduzione di questo sale per mezzo di alcool e sodio; si ottenne in tal modo una massa semifluida dalla quale si separò per distillazione l'alcool; le prime porzioni avevano forte odore di ammoniaca. — Eliminato finchè fu possibile l'alcool, il residuo venne distillato in corrente di vapor d'acqua; si ottiene in questo modo un distillato di odore basico, di reazione alcalina e che fu subito neutralizzato esattamente con acido cloridrico. Il cloridrato così ottenuto si sottopose alla distillazione nel vuoto. Si ottenne così il cloridrato della base colorato un po' in rosso che ripreso accuratamente con qualche goccia d'acqua venne posto a diseccare nel vuoto sull'acido solforico. Il rendimento però ottenuto fu così povero che non ci permise di procedere ad un'annlisi. L'alcool separato dal prodotto di riduzione per distillazione, neutralizzato con acido cloridrico lasciò per residuo un po' di cloruro ammonico anco esso colorato in roseo. Probabilmente anche in questo caso il prodotto di riduzione viene decomposto e si rigenera pirrolo.

Nel pubblicare questo lavoro sentiamo il dovere di porgere i più sentiti ringraziamenti all'Ill.mo Sig. Principe di Galati che mise a nostra disposizione una magnifica bilancia, di cui questo

Laboratorio era sprovvisto, e senza della quale ci sarebbe stato impossibile eseguire queste ricerche.

Palermo. Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Giugno. 1899.

Sulla costituzione del dicloro-o-cresol;

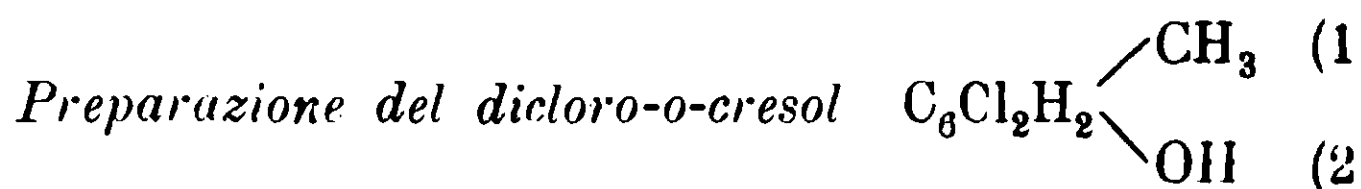
nota di C. MARTINI.

(Giunta il 5 luglio 1899).

(Estratto dalla tesi di laurea)

Claus e Riemann (1) ottennero un dicloro-o-cresol fusibile a 55°, facendo giungere cloro nel vapore dell' orto-cresol mantenuto al-l' ebullizione in un pallone. Di questo dicloro-o-cresol non sono fissate le posizioni dei due atomi di cloro, solo il recentissimo " Handwörterbuch der Chemie General " del Ladenburg nota per uno degli atomi di cloro la posizione 4, lasciando indeterminata quella occupata dall' altro, e rimandando alla memoria di Claus e Schweiber (2), che per altro lascia incerti sulle conclusioni da trarne.

Affine di stabilire la posizione dei due atomi di cloro nel dicloro-o-cresol, lo preparai secondo il metodo usato da Mazzara e Lamberti-Zanardi per il dicloro-p-cresol (3), e da Peratoner pel dicloro-m-cresol (4), facendo agire due molecole di cloruro di solforile su una di orto-cresol.

Preparazione del dicloro-o-cresol $C_6Cl_2H_2\begin{cases} CH_3 & (1 \\ OH & (2 \end{cases}$

Grammi 30 di o-cresol furon trattati con gr. 70 di cloruro di solforile. Il cloruro acido fu aggiunto a poco per volta al cresol

(1) Ber., 16, 1598.
(2) Ber., 19, 927.
(3) G. C. It. 26, II, 399.
(4) G. C. It. 1898, fasc. III, p. 211.

posto in apparecchio a ricadere. Cessata la reazione che avveniva spontanea a temperatura ordinaria, fu lasciata a sè la sostanza per circa 12 ore, dopo di che fu riscaldata a bagno-maria fino a che non si svolsero più vapori di HCl e di SO_2. Il prodotto della reazione, distillato più volte in corrente di vapor d'acqua, fu ottenuto come sostanza bianca solida di aspetto ceroso, che solidificava spontaneamente anche nel refrigerante.

Il rendimento fu di circa il 74 % del calcolato per un dicloro-o-cresol.

Il composto ricristallizzato dal benzol fonde a 54°.5-55°, punto di fusione che concorda con quello del dicloro-orto-cresol ottenuto da Claus e Riemann [1].

Diclorocresolato di metile $C_6Cl_2H_2\begin{cases}CH_3 & (1\\ OCH_3 & (2\end{cases}$

Grammi 35 del dicloro-o-cresol preparato come sopra, gr. 12,56 (13) di KOH, e gr. 32,106 (32,15) di CH_3J, disciolti in alcool metilico, furon fatti reagire in apparecchio a ricadere a bagno-maria per circa oro 6 ½.

Eliminato l'alcool metilico, il residuo, distillato in corrente di vapor d'acqua, diede una sostanza che si mantenne liquida alla temperatura di 17°, anche agitata, e si solidificò poi d'un tratto, presentando magnificamente il fenomeno della sopraffusione, in una massa fibroso-raggiata, composta di lunghi prismi molto somiglianti a quelli del mentol. Questo etere ha odore aromatico, è solubilissimo in etere, alcool, benzolo, etere di petrolio, le sue soluzioni presentano il fenomeno della soprassaturazione. Fonde a 29°-30°.

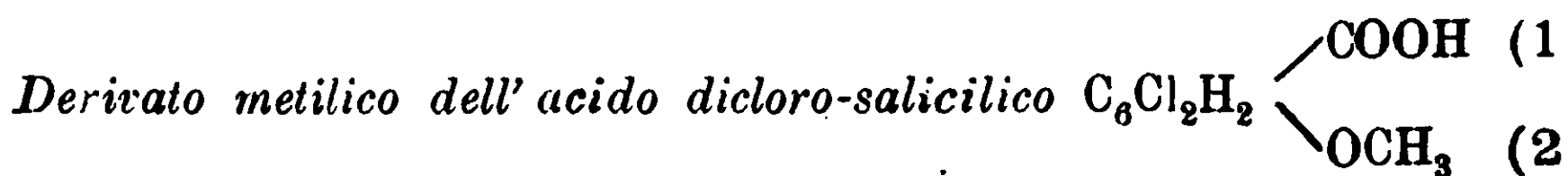
Furono ottenuti circa gr. 28 di detto etere.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3319 di sostanza fornirono gr. 0,5085 di AgCl.

	trovato %	calcolato %
Cloro	37,86	37,15

(1) Loco citato.

Derivato metilico dell' acido dicloro-salicilico $C_6Cl_2H_2\left\langle\begin{matrix}COOH & (1\\ OCH_3 & (2\end{matrix}\right.$

Grammi 15 circa dell' etere sopra descritto furono posti ad ossidare con HNO_3 (dil. 1 parte per 3 d' acqua) in apparecchio a ricadere a bagno d' olio per 40 ore. Decantata la soluzione nitrica, il residuo solido fu digerito con soluzione di carbonato sodico. La soluzione filtrata per eliminare l' etere residuo, fu acidificata con HCl diluito per separarne l' acido. L' acido così ottenuto purificato per ripetute cristallizzazioni dall' alcool acquoso, cristallizza in lunghi aghetti prismatici bianchi leggerissimi poco solubili a freddo nell' alcool acquoso, sublimano con parziale decomposizione e fondono a 166°5-167°. Essendo riuscita negativa la prova qualitativa dell' azoto, il composto sopra descritto fu sottoposto all' analisi:

Gr. 0,1988 di sostanza fornirono gr. 0,2561 di AgCl.

	trovato %	calcolato %
Cloro	31,84	32,11

Questo derivato metilico dell' acido diclorosalicilico fu posto a reagire con HJ (45 %) in tubi chiusi a bagno d' olio, per circa 14 ore alla temperatura di 120°-130°. Quando vidi che in luogo degli aghi leggeri dell' etere si erau formati dei piccoli granelli pesanti che cadevano al fondo del tubo, raccolsi la sostanza su filtro e lavatala con acqua la purificai per ripetute cristallizzazioni dall' alcool acquoso.

Cristalli piccolissimi prismatici rifrangenti tanto da impartire al complesso di essi un aspetto tenuemente giallo-rosato. Fondono a 219°,5. Sublimano, sono insolubili in etere di petrolio anche a caldo.

L'acido diclorosalicilico 3,5 descritto da Loëssner (1) e da Smith (2) fonde a 214°. Zincke (2) lo descrive fusibile a 219°, ricristallizzato dall' acido acetico.

Il mio acido diclorosalicilico fusibile a 219°,5, ricristallizzato dall' acido acetico fonde ancora a 219°,5. La differenza va senza

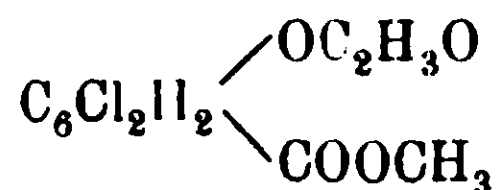
(1) J. pr. (2) 13.429.

(2) Berichte I, 1225.

fallo attribuita al termometro ed il mio acido può ritenersi identico al 3,5 diclorosalicilico di Zincke.

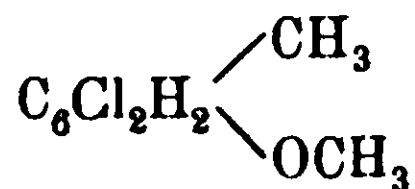
Per identificarlo meglio ne preparai il sale di bario e d'argento, e da quest' ultimo l' etere metilico secondo il metodo di Smith [1]. Questo estere ricristallizzato dall'alcol etilico fuse a 143°-144° come descrive Zincke (loc. cit.), circa due gradi al disopra del punto di fusione dato da Smith e che Zincke nota inesatto. Questo estere l' ottenni pure facendo reagire l' acido diclorosalicilico con alcool metilico ed acido solforico fumante in apparecchio a ricadere a bagno maria, mentre Zincke (loc. cit.) dice che si può preparare solamente dal sale d' argento.

Di questo estere preparai anche il derivato acetilico

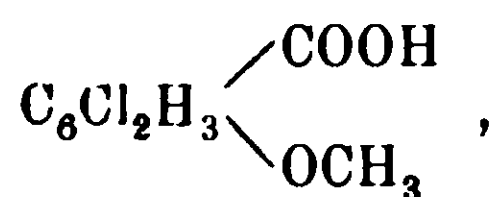
$$C_6Cl_2H_2\begin{cases}OC_2H_3O\\COOCH_3\end{cases}$$

che ricristallizzato più e più volte fuse a 47°-54° invece di 59°; non potei purificare più oltre la sostanza perchè ottenuta in piccolissima quantità.

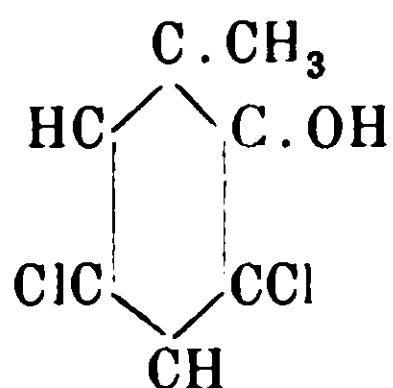
Dell' acido dicloro-salicilico da me ottenuto preparai poi l'estere etilico. Questo composto fonde a 54°-59°, mentre il punto di fusione dato da Smith [2] è 47°, e molto probabilmente il punto di fusione sarebbe riuscito in un grado solo se la scarsa quantità della sostanza non mi avesse reso impossibile di purificarla maggiormente.

Dal dicloro-o-cresol ottenni adunque due nuovi composti, il diclorocresolato di metile

$$C_6Cl_2H_2\begin{cases}CH_3\\OCH_3\end{cases}$$

(1) An. 261. 258.
(2) Ber. II, 1228.

ed il derivato metilico dell' acido diclorosalicilico

$$C_6Cl_2H_3\begin{cases}COOH\\OCH_3\end{cases},$$

e giunsi all' acido 3,5 diclorosalicilico descritto come tale **da vari** autori, e ne ottenni composti derivati identici a quelli descritti. Sono perciò giustificato nell' assegnare al dicloro-o-cresol fusibile a 55° la seguente formula di costituzione:

$$\begin{array}{ccc} & C.CH_3 & \\ HC & & C.OH \\ | & & | \\ ClC & & CCl \\ & CH & \end{array}$$

e nel ritenere errata la posizione 4 che verrebbe assegnata dal Claus ([2]) per uno degli atomi di cloro.

Parma. Istituto di Chimica Generale — 6 Giugno 1899.

Ricerche sperimentali su nuovi materiali esplosi e detonanti;

Nota III di U. ALVISI.

(Giunta il 30 giugno 1899).

DINAMITI GOMME E GOMME GELATINE AL PERCLORATO DI AMMONIO.

Come già dissi in una precedente nota ([3]), il Nobel per il primo rivendicò con brevetti ([4]) l'impiego dei perclorati (compreso quello

([1]) Berlehte, 1i, 1228.
([2]) Berichte, 19, 927.
([3]) Gazz. Chim. It., anno XXIX, parte I^a, fascicolo 2°, pag. 121.
([4]) Brevetti inglesi, anno 1888, n. 1471 e anno 1889, N. 6899. Vocabolario di polvere ed esplosivi di F. Salvati; Roma, tip. Forzani e C., 1893, pag. 228.

d'ammonio) in alcune miscele esplosive contenenti nitroglicerina, nitrocellulosio, nitrosaccarosio. Questi miscugli furono compresi sotto il nome generale di *Nobel' s explosives.* Per il dosamento da mina egli propose:

	N. 1	N. 2
Sale ossidante . . .	75	80
Nitroglicerina. . . .	25	20

Altro dosamento:

	N. 1	N. 2
Sale ossidante . . .	95	85
Miscela speciale. . .	5	15

La *miscela speciale* risulta di nitroglicerina ispessita con idrocellulosio, nitrocellulosio o nitrosaccarosio.

Come risulta da queste ricette il percentuale di sale ossidante è assai alto di fronte a quello dei nitroderivati. Pur riconoscendo che i *Nobel' s explosives* presentano una notevole importanza, io, tratto dallo studio dell'applicazione del perclorato ammonico negli esplosivi, ho ripresa anche questa parte del problema e con risultati migliori di quelli che il Nobel stesso ottenne, in ispecie per determinati casi.

Le mie miscele differiscono da quelle Nobel perchè:

1. Il dosamento è tanto differente che è a rovescio di quello Nobel: egli eccede in sale ossidante, io viceversa in nitroglicerina.

2. Il Nobel determinava l'esplosione delle sue miscele con un detonatore ordinario a fulminato di mercurio; io invece adopero un detonatore assai più economico e assai più efficace, cioè a fulminato di mercurio e perclorato di ammonio.

3. Ai tempi del brevetto Nobel il perclorato di ammonio costava un'enormità, quindi il suo uso non poteva essere che assai limitato di fronte ad altri perclorati o meglio di fronte ad altri sali ossidanti. Io ho tentato distruggere questa enorme differenza di costo.

4. Al tempo dei *Nobel's explosives* i materiali non erano così

perfezionati come lo sono oggi, in specie dal punto di vista della fabbricazione.

5. Finalmente il Nobel non ebbe una *speciale* attenzione per l perclorato d' ammonio; se ne servì come di un altro perclorato o sale ossidante qualsiasi senza mettere in rilievo la sua notevole importanza sia come prodotto ossidante sia come prodotto esplosivo di per sè.

Io non posso per ora trattare nè della conservazione, nè della resistenza alle azioni meccaniche che presentano questi nuovi miei prodotti, nè posso trattare della loro energia potenziale, del volume dei gas etc., poichè mi occorrono ancora dei mesi per poter stabilire con una certa sicurezza dati così importanti, anche perchè io ho aggiunto recentemente a questi prodotti dei materiali, per es. la canfora; atti ad aumentarne la resistenza e la conservazione. Mi limiterò quindi in questa nota ad un accenno sulla loro potenza soltanto, dovendo poi ritornare su tutti gli esplosivi che ora vengo descrivendo per metterne in rilievo tutte le proprietà.

Riporto senz'altro i dati di molteplici esperienze eseguite in proposito facendo rilevare come il numero d'esperienze da me eseguite sia molto maggiore di quello che riporto; io mi limito qui a riferire soltanto i dati più importanti e più sicuri.

---

1. Esperienze eseguite con materiali della fabbrica italiana di Avigliana (*Società Nobel*).

Questi materiali furono una dinamite gomma rossa N. 1, e una gomma gelatina, più potente, della prima, giallastra che non è numerata dalla fabbrica, ma cui si dà comunemente la designazione N. 0. Facendo la fabbrica stessa un segreto della composizione di questi due prodotti io non so altro che questo, e cioè che la 1ª contiene il 71 % di gelatina (ed è noto che la gelatina esplosiva risulta in generale di 93 % di nitroglicerina e di 7 % di fulmicotone) e la 2ª l'82 %. Data questa condizione poco favorevole, le pochissime (di molteplici eseguite) esperienze che io riporto hanno un valore relativo: non possono essere che saggi empirici, poichè io non ho potuto far altro che mescolare meccani-

camente il perclorato d'ammonio ai prodotti industriali così come erano. Parte di queste esperienze furono eseguite a Roma nel 1897 e 1898, parte insieme con l'egregio meccanico signor Emidio Pulifici nella sua officina a Magliano Sabino nel settembre 1898, parte sono state eseguite dal signor Pulifici solamente e di queste riporto soltanto il risultato conclusionale. Il detonatore ordinario è quello comunemente usato dalla casa Nobel per incendiare le sue dinamiti; mi fu fornito insieme con gli altri materiali dal signor Berta, rappresentante della Società a Roma.

Il detonatore che porta il nome Alvisi è quello a fulminato di mercurio e perclorato di ammonio. Finalmente qualche volta per vedere di quanto migliorino i detonatori quando il fulminato è di cattiva qualità per l'aggiunta del perclorato di ammonio, ho adoperato un detonatore che denomino X (carica = 1 grammo) contenente del fulminato da me fabbricato e non purificato affatto.

Materiale c quantitativo adoperato	Detonatore	Cavità aperta nei cilindri di piombo c. c.
Gomma gelatina N. 0 gr. uno.	Detonatoro ordinario	49,6-54-50
„ „ „ „ tre	„ „	85
„ „ „ „ uno e mezzo.	„ „	41,5
„ „ „ „ quattro.	„ „	110
„ „ „ „ sei	„ „	228
„ „ „ al 20 $^0/_0$ percl. am. gr. uno . .	„ „	61,5
„ „ „ al 30 $^0/_0$ percl. am. gr. uno. . .	„ „	57,4-56
„ „ „ „ „ „ „ „ uno e mezzo	al 50 $^0/_0$ percl. am. fulm. X 50 $^0/_0$	55
„ „ „ „ „ „ „ „ tre . . .	al 40 $^0/_0$ „ „	125
Gomma gelatina N. 0 gr. dodici.	gr. 2 fulminato X.	340
„ „ „ „ „ al 30 $^0/_0$ perolorato	„ „ fulm. X 50 $^0/_0$ e percl. 50 $^0/_0$	502

Secondo le esperienze del Pulifici le composizioni

{ Gomma gelatina N. 0 = 70 — 60 %
{ Perclorato ammonico = 30 — 40 %

potrebbero raggiungere un effetto medio uguale a 130 di fronte a 100 in paragone della gomma gelatina N. 0 da sola e rappresenterebbero secondo lui l'effetto massimo che si può raggiungere aggiungendo il perclorato alla gomma gelatina N. 0 e innescando con detonatori al fulminato di mercurio e perclorato di àmmonio.

Intanto io faccio rilevare (e a bella posta ho adoperato sempre piccole qnantità, relativamente parlando, di gomma gelatina) come passato un certo limite di quantità gli effetti non sieno più proporzionali cioè il detonatore ordinario riesca insufficiente. A tale scopo si usa per la gomma gelatina N. 0 interporre tra il detonatore e il materiale esplosivo un innesco (nel vero senso della parola) formato di dinamite gomma più sensibile. Nelle esperienze su riferite io non ho adoperato tale innesco intermedio, onde la diminuzione degli effetti coll'aumentare del materiale esplosivo. Più innanzi viceversa dimostrerò come adoperando questo innesco intermedio anzi fabbricandolo al perclorato di ammonio e tenendo ferma tanto la composizione del detonatore ordinario quanto quella della dinamite gomma adoperata gli effetti di quest'ultima aumentino. Tale osservazione vale e molto più per la gelatina esplosiva tipo *da* sola (93 nitroglicerina, 7 fulmicotone) che vuole come ognuno sa dei detonatori potentissimi. Tralascio di citare gli esperimenti eseguiti sulla dinamite gomma rossa che diedero risultati poco rilevanti.

Riporto invece le seguenti esperienze che sono molto sicure anche perchè è completamente nota la composizione percentuale dei materiali.

Essais sur les dynamites au perchlorate d'ammonium, faits à l'usine de Cugny, du 27 janvier au 10 févréer 1899.

Société française des explosifs — 7, Rue de l'Isly — Paris.

Dynamite N. 1 gélatiné.

A — Formule normale.

Nitroglycérine	57.5
Coton	2.5
Nitrato de potasse	32
Farine de bois	8

	Gomant nouvelles		Alvisi	Amorces de 2 gr. $^{60}/_{40}$	Amorces de 2 gr. $^{50}/_{50}$	Fulm./Perch.
Plombs :	375 c. c. / 365 c. c.	370	355	370	400	
				375 (355, 370, 400)		
Mortier :			68 / 61 — 64,5	70 / 68 — 69	66 / 66 — 66	

Dynamite N. 1 gélatiné.

B — remplacement à poids égaux.

Nitroglycérine	57.5
Coton	2.5
Perchlorate d'am.	32
Farine de bois	8

		Gomant	Amorces de 2 gr. Alvisi $^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$ Fulm./Perch.	
Plombs	b	500, 500 } 500 c. c.	510	460	540
				503	
	a	. . . .	475	482	525
				494	
Mortier	b	. . . .	78, 79 } 78.5	92, 82, 87 } 87	84, 84 } 84
	a	. . . .	81, 77 } 79	78, 82 } 80	81, 81 } 81

a = perchlorate Alvisi.
b = „ Brigonnet.

Dynamite N. 1 gélatiné.

C – remplacement à équivalents égaux.

Nitroglycérine	57.5
Coton	2.5
Perchlorate d'am.	28
Farine de bois	8

		Gomant	Amorces de 2 gr. Alvisi $^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$ Fulm./Perch,	
Plombs	b	500, 480 } 490	475	465	535
				490	
	a	. . . .	495	530	560
				528	

Mortier	b	79, 81 — 80	82, 88 — 85	86, 80 — 83
	a	82, 79 — 80.5	79, 80 — 79.5	85, 84 — 84.5

a = perchlorate Alvisi.
b = „ Brigonnet.

Dynamite Gomme M. B.

A — Formule normale.

Nitroglycérine	70
Coton	4
Nitrato de potasse	16
Farine de bois	10

	Capsules de 2 gr.			
	Alvisi	$^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$	Fulm./Perch.
Plombs:	470cc.	475	480	
		475		
Mortier:	83, 77 — 80	75, 79 — 77	78, 78 — 78	

Dynamite Gomme M. B.

B — Remplacement à poid égaux.

Nitroglycérine	70
Coton	4
Perchlorate	16
Farine de bois	10

		Alvisi		$^{60}/_{40}$		$^{50}/_{50}$		Fulm./Perch.
		Capsnles 2 gr.						
Plombs . . .		515		500		525	(513)	
Mortier	b	79	79	84	81	85	82	
		79		78		79		
	a	79	78.5	77	80	79	80	
		78		83		81		
Plombs . . .		525		560		530		
				538				

a = perchlorate Alvisi.
b = „ Brigonnet.

Dynamite Gomme M. B.

C — Remplacement à équivalents égaux.

Nitroglycérine 70
Coton 4
Perchlorate Brigonnet 14
Farine de bois. 10

Capsules de 2 gr.

Alvisi		$^{60}/_{40}$		$^{50}/_{50}$		Fulm./Perch.
70	69	78	80	72	76	
68		82		80		

Formule Alvisi.

Nitroglycérine 75
Coton 5

Perchlorate	15
Farine de bois	5

Amorces de 2 gr.

		Gomant nouv.	Alvisi	$^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$ Fulm./Perch.
Plombs	b	510, 520, 525 } 535			
	a		560	600	575
				578	
Mortier	b		73, 79 } 76	80, 82 } 81	88, 80 } 84
	a		76, 74 } 75	80, 74 } 77	84, 78 } 81

a = perchlorate Alvisi.
b = „ Brigonnet.

Formule Alvisi.

B — Remplacement à poids égaux,

Nitroglycérine	75
Coton	5
Nitrate de potassium	15
Farine de bois	5

Amorces de 2 gr.

	Alvisi	Gomant ord.	Alvisi $^{60}/_{40}$	$^{40}/_{60}$	$^{50}/_{50}$	Fulm./Perch.
Plombs:	550			530	560	
				547		
Mortier:	60, 67 } 63,5				68, 72 } 70	

Formule de décomposition.

Nitroglycérine	72
Coton	5
Perchlorate	16
Farine de bois	7

Amorces de 2 gr.

		Gomant nouv.	Alvisi	$^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$	Fulm./Perch.
Plombs b		545, 540, 550 } 545	560	600	575	
			578			
Mortier	b		71, 68 } 69,5	80, 78 } 79	80, 88 } 84	
	a		70, 70 } 70	76, 70 } 73	88, 72, 80 } 80	

a = Perchlorate Alvisi.
b = „ Brigonnet.

Formule de décomposition.

B — Remplacement à poids égaux.

Nitroglycérine	72
Coton	5
Nitrate de potasse	16
Farine de bois	7

Amorces de 2 gr.

Gomant ord.	Alvisi	$^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$	$^{40}/_{60}$	Fulm./Perch.
	510	525	535		
		523			
62, 58 } 60				72, 72 } 72	

Dynamite Gomme B.

A — Formule normale.

Nitroglycérine	82
Coton	6
Nitrate de potasse	9
Farine de bois.	3

Amorces de 2 gr.

Gomant nouv.	Gomant ord.	Alvisi	$^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$	$^{40}/_{50}$	Fulm./Perc.
555, 540 } 547		510	500	540		
		517				
	72, 70 } 71			74	77, 81 } 79	

Dynamite Gomme B.

B — Remplacement à poids égaux.

Nitroglycerine	82
Coton	6
Perchlorate	9
Farine de bois.	3

Amorces de 2 gr.

Plombs:	Gom. nouv.	Gom. ord.	Alv.	$^{60}/_{40}$	$^{50}/_{50}$	$^{40}/_{50}$	F./P.
b	500, 570, 515 } 528		520	500	535		
			518				
a			565	510	535		
			542				

Mortier:	b.	76, 80 } 78	83, 79 } 81
	a.	70, 76 } 73	75, 79 } 77

Dynamite Gomme B.

C — Remplacement à équivalent égaux.

Nitroglycérine	82
Coton	6
Perchlorate	$7,^{85}$
Farine de bois	3

Amorces de 2 gr.

	Gom. nouv.	Gom. ord.	Alvisi	$^{40}/_{60}$	$^{50}/_{50}$	$^{60}/_{40}$	Fulm./Perch.
b		530, 575, 550 } 532					
a	67, 73 } 70			75, 79 } 77			

Io ho riferito i risultati di queste esperienze come me li ha trasmessi la Società su indicata: nel documento i detonatori Alvisi vengono chiamati detonatori Paulus, dal nome del fabbricante a Huppersteg sur le Rhin (come da dichiarazione de la Soc. Franc. des Explosif — firma Bender — lettera 8 maggio 1899). Non avendo io autorizzato ciò, benchè si tratti probabilmente di una costumanza di porre cioè il nome della casa fabbricante, ho serbato per questi detonatori, come di diritto, il nome mio.

In confronto con l'esperienze su riportate io ne riferisco altre eseguita da me appunto a Cugny insieme all'egregio chimico Deschamps, che mi rilasciò documento la seconda volta che mi recai

nella fabbrica di dinamite da lui diretta in data dal 17 al 20 agosto 1898.

1.° *Miscele di fulmicotone solubile (ottonitrico) e perclorato d'ammonico (Materiale non compresso).*

		Cavità nei piombi 20 cm. per 20 cm.
Cotone solubile	gram. 3	c.c. 103
„ „ al 5 % di perclorato am.	„ „	„ 95
„ „ „ 10 % „	„ „ „	„ 100
„ „ „ 20 % „	„ „ „	„ 105
„ „ „ 30 % „	„ „ „	„ 120
„ „ „ 50 % „	„ „ „	„ 115

Tutte queste miscele furono incendiate con l'*amorce* Gomant di 2 grammi.

2.° *Miscele di gomma J con perclorato ammonico.*

Gomma J (92 nitroglicerina e 8 fulmicotone) gram. 10 — Amorce Gomant gram. 2 — c. c. 510.
Gomma J (92 nitroglicerina e 8 fulmicotone) gram. 10 — Detonatore Alvisi al 30 % Percl. gram. 2 — c. c. 465.
Gomma J (92 nitroglicerina e 8 fulmicotone) gram. 10 — Detonatore Alvisi al 50 % Perel. gram. 2 — c. c. 175.
Gomma J al 20 % Perclorato amm. gram. 10 — Det. Alvisi al 30 % Perel. am. gram. 2 — c. c. 590.
Gomma J al 20 % Perclorato amm. gram. 10 — Det. Alvisi al 50 % Perel. am. gram. 2 — c. c. 475.
Gomma J al 20 % Perclorato amm. gram. 10 — Det. Alvisi al 40 % Percl. am. gram. 2 — c. c. 610.

Come si vede, i detonatori al perclorato d'ammonio e fulminato di mercurio dànno superiore effetto solo quando la gomma contenga anche perclorato; nel caso d' un materiale così resistente

come è la gelatina esplosiva J è necessario un detonatore al 40 % di perclorato e 60 % di fulminato.

3.° *Prove al mortajo (angolo di tiro 10°; carica di 10 grammi) con miscele di gomma B con perclorato di ammonio.*

Composizione della gomma B.

Nitroglicerina	82
Fulmicotone	6
Salnitro	9
Farina di legno	3

Gomma B Detonatore Gomant 74 metri.

Gom. B sostituendo ad equivalenti chimici il perclorato amm. al salnitro Detonatore Gomant 69 metri.

Gom. B sostituendo a pesi uguali Detonatore Gomant 69 metri.

Gomma B Det. Alvisi al 20 % Percl. e 80 % Fulm. 79 metri.

Gom. B sostituendo ad equivalenti Det. Alvisi al 40 % Percl. e 60 % Fulm. 81 metri.

Gom. B sostitueudo a pesi uguali Det. Alvisi al 40 % Percl. e 60 % Fulm. 82 metri.

Gom. B sostituendo ad equivalenti Det. Alvisi al 50 % Percl. e 50 % Fulm. 82,5 metri.

4.° *Prove ne' piombi 20 c.m. diametro per 20 c.m. altezza con miscele di Gomma B e perclorato d'ammonio (carica 10 gr.).*

Gomma B — Detonatore Gomant 2 gr. — c.c. 605-620.

Gom. B al 20 % di Percl. am. — Deton. Alvisi al 40 % Percl. e 60 % Fulm. — c.c. 570.

Gom. B sostituendo ad equivalenti chimici il salnitro col perclorato — Deton. Alvisi al 40 % Percl. c 60 % Fulm.—c.c. 665.

Idem idem. — Deton. Alvisi al 50 % Percl. e 50 % Fulm. — c.c. 695.

Gom. B sostituendo a pesi uguali — Deton. Alvisi al 40 % Percl. e 60 % Fulm. — c.c. 665.

5.° *Formola Alvisi.*

In quella circostanza io proposi e fabbricai con i soliti metodi una nuova gomma della composizione:

Nitroglicerina	75
Cotone solubile (ottonitrico	5
Cellulosa	5
Perclorato ammonico	15

Questa innescata col detonatore al 40 % di perclorato amm. e al 60 % di fulminato di mercurio diede in media un effetto = 710 c.c. cioè superiore a quello di tutte le dinamiti gomme e gomme gelatine di Cugny; lo stesso materiale è anche come effetto superiore a quelli di Avigliana, almeno come risulta da alcune prove comparative.

Mi pare ancora più interessante mettere in rilievo quanto appresso:

È noto come spesso i minatori interpongano tra il detonatore e la carica di dinamite un innesco formato di una dinamite gomma più sensibile e che giova ad aumentare gli effetti finali. In generale per una carica ordinaria da mina questo innesco intermedio ha il peso di 25 a 30 gr. circa.

Ora io lasciando tale qual'è il detonatore somigliante a quello per le dinamiti Nobel, e lasciando tale qual'è la dinamite gomma e gomma gelatina di Avigliana ho interposto un innesco risultante del miscuglio della dinamite da adoperarsi con perclorato di ammonio ed ho ottenuto un vantaggio di potenza, infatti:

Gomma O gram. 3 — Detonatore ordinario — Senza innesco — 90-105-88.

Gomma O gram. 2,65 — Detonatore ordinario — Innesco gr. 0,35 al 30 °/₀ Perclorato — 130-136.

Dinamite gomma N.° 1 gram. 3 — Detonatore X gram. 1 — Senza innesco — 50.

Dinamite gomma N.° 1 gram. 2,65 — Detonatore X gram. 1 — Con innesco gr. 0,35 gomma al 30 °/₀ Perei. — 95.

Gomma gelatlna O gram. 3 — Detonatore ord. — Senza innesco — 70-79-89.

Gomma gelatina O gram. 2, 65 — Detonatore ord. — Innesco gr. 0,35 gomma al 30 °/₀ Percl. — 100-110.

Ora io ho dimostrato che un detonatore per es. al 50 °/₀ di perclorato e al 50 °/₀ di fulminato è utilissimo per determinare l'azione delle dinamiti e gomme al perclorato e più utile di qualsiasi altro. Non è improbabile che in questo caso il perclorato agisca come innesco intermedio tra il fulminato e la dinamite. Infatti questo detonatore preso di per sè al perforamento delle lastre metalliche dà poco effetto e non incendia con buoni risultati le dinamiti o gomme senza perclorato. Il caso sembra diverso o almeno va considerato praticamente in modo diverso per i detonatori al

17 °/₀ Perclorato amm.	e 20 °/₀ Perel.
83 °/₀ Fulminato di mercurio	e 80 °/₀ Fulm.

Che considerati da soli sono i più potenti che si possano avere e determinano la detonazione delle dinamiti e gomme con effetti maggiori di qualsiasi altro detonatore in uso, almeno a me noto.

Roma. Laboratorio di Chimica applicata ai materiali da costruzione.

Contributo allo studio del rutenio e dei suoi composti.

Sul cloro rutenato potassico;

II Nota di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(*Giunta il 10 luglio 1899*).

In una nota precedente [1] facemmo noto come, trattando il rutenio metallico con clorato e idrato potassico a fusione, si otteneva un prodotto il quale molto probabilmente era il cloro–rutenato K^2RuCl^6. Questo fatto, dicemmo, sarebbe stato di una qualche importanza per la storia del rutenio perchè, fino ad ora, non era noto alcun composto del tipo RuX^4 nel quale non fosse contenuto il gruppo NO, come ebbe a dichiarare Joly il quale dimostrò che il solfato di rutenio descritto da Claus non era che il nitroso-solfato $Ru^2(NO^2)(SO^4)^3$ e i cloro-rutenati, pur da Claus descritti, nitroso-cloro-rutenati $RuNOCh^3 + nMCh$. Sostituendo, noi, al nitrato il clorato potassico eravamo ben certi che nel nostro prodotto non era contenuto il gruppo NO, bisognava però dimostrare che desso era il cloro–rutenato vero e proprio e questa dimostrazione forma appunto soggetto della presente nota.

Per ottenere il cloro-rutenato potassico abbiamo tenuto il seguente metodo: in una cassula di argento si scalda a fusione dell'idrato potassico (6 parti) insieme a Rutenio metallico in polvere (1 parte); poi a piccolissime porzioni per volta si aggiunge clorato potassico rimescolando la massa in fusione fino a che tutto il rutenio siasi disciolto: si scalda allora a più elevata temperatura fino a totale scomposizione del clorato aggiunto in eccesso, cioè fino a che dalla massa in fusione non si svolgono più bollicine gassose, poi si lascia a sè. Durante il raffreddamento la massa, dapprima di un bel colore verde intenso, va assumendo un colore rosso aranciato; quando è ben fredda si tratta con acqua pur fredda con che si ha completa soluzione della massa in un liquido rosso-bruno.

Si aggiunge allora acido cloroidrico diluitissimo fino a decisa reazione acida, ottenendo così un liquido verde bruno intenso che lasciato a sè assume lentamente un bel colore rosso-scuro divenendo limpidissimo. Se non si cura di decomporre, mediante il ca-

[1] Gazz. Chim. It. XXIX. p. I, pag. 312.

lore, l'eccesso di clorato potassico, per aggiunta di acido cloroidrico si ha anche formazione di acido perrutenico, con profonda alterazione del prodotto. Il liquido ottenuto dopo l'aggiunta di acido cloroidrico non deve essere sottoposto a riscaldamento, perchè il cloro-rutenato si scompone facilmente a caldo e nemmeno giova distillare la soluzione in corrente di cloro ad impedire la notata decomposizione: conviene quindi porre il liquido ad evaporare nel vuoto, su calce caustica alla temperatura ordinaria. Per tal modo e a mano a mano che la soluzione và concentrandosi se ne deposita del cloro-rutenato che così si può separare dall'eccedente cloruro potassico e ottenere del tutto puro per ripetute cristallizzazione.

Il cloro-rutenato potassico, così ottenuto, si presenta sotto forma di una polvere rosso-bruna, costituita da minutissimi cristalli; solubile appena a freddo in acqua, insolubile affatto in presenza di cloruro potassico ; in acqua calda si scioglie prestamente ma, nello stesso tempo, subisce parziale alterazione. L'analisi di questo cloro-rutenato fu praticata nel modo seguente :

Il prodotto seccato nel vuoto fino a peso costante e finalmente polverizzato fu posto in una navicella di porcellana situata entro canna di vetro nella quale facevasi passare una corrente d'idrogeno, e si cominciò a scaldare lentamente. Alla temperatura del calor rosso nascente si avvertì scomposizione e mantenemmo tal temperatura fino a che non si ebbe più svolgimento di acido cloroidrico. Dopo raffreddamento fu pesata di nuovo la navicella e potemmo così determinare la perdita del cloro. Il residuo fu trattato con acqua calda fino ad esaurimento di cloruro e i liquidi evaporati a secchezza in cassula di platino; potemmo così pesare il cloruro potassico. Il rutenio rimasto indietro dal trattamento con acqua, fu raccolto, scaldato fortemente in corrente d'idrogeno e pesato esso pure.

È indispensabile fare questi trattamenti in corrente d'idrogeno perchè il rutenio scaldato all'aria, si ossida anche a temperatura non molto elevata.

Ecco i resultati dell'analisi :

Gr. 1,289 del prodotto dettero :

perdita per arroventamento (cloro) .	gr.	0,465
cloruro potassico	"	0,489
rutenio	"	0,334

e su cento parti:

	calcolata per $RuCl^4 + 2KCl$ (1)	trovato
cloro	36,109	36,074
cloruro potassico	37,993	37,936
rutenio	25,897	25,912

Per riconoscere, poi, se la perdita era dovuta esclusivamente a cloro, mescolammo altra porzione del prodotto con 6 volte il suo peso di carbonato sodico secco scevro di cloruri, scaldando lentamente fino al color rosso scuro. Lisciviata la massa con acqua fu determinato il cloro nel liquido precipitando con nitrato di argento previa acidificazione con acido nitrico.

Gr. 1,025 dettero gr. 2,244 di cloruro d'argento pari a 0,555.

e su cento parti

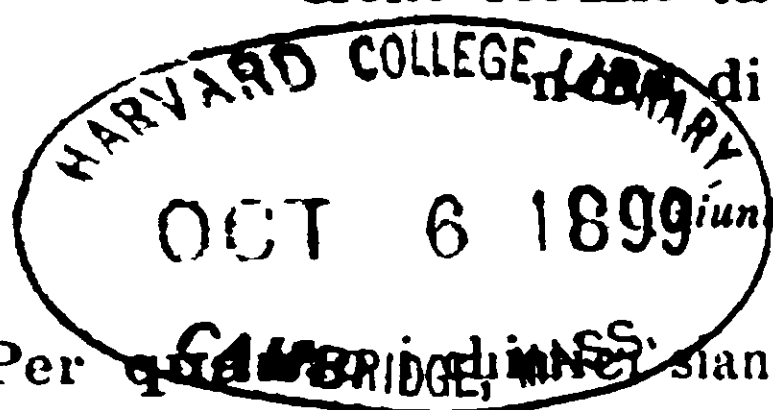
	trovato	calcolato
cloro	54,146	54,163

Non vi ha dubbio quindi che col metodo da noi seguito, si è giunti ad ottenere il cloro-rutenato potassico K^2RuCl^6 fino ad ora sconosciuto.

Dal Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pisa.

(1) I valori de' simboli sono quelli proposti dalla Commissione pei pesi atomici. Berichte d. D. C. Ges. 1898, N. 16 pag. 2762.

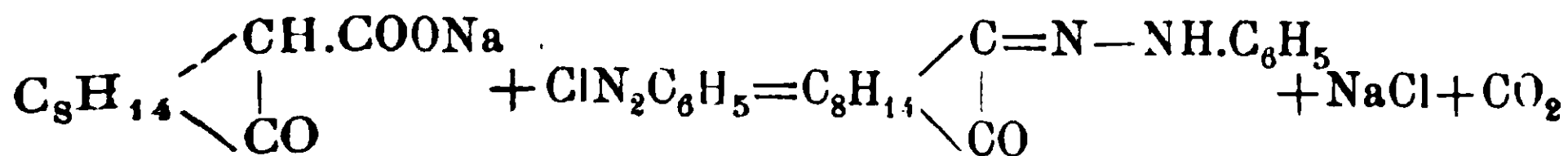
Gli idrazoni metilenici delle forme tautomere della canfora;

nota di MARIO BETTI.

(Giunta l'8 luglio 1899).

Per quanto i chimici siano discordi intorno alla formula di costituzione della canfora, tutti vi ammettono il gruppo $—CH_2—CO—$, nel quale, di solito, al posto dell' li si può introdurre un residuo azoico o idrazonico. Allo scopo di ottenere dalla canfora un composto di questo genere. non è vantaggioso servirsi della sodiocanfora, ma facilmente si riesce per mezzo dell'acido canfocarbonico il quale, in questa reazione, cede una molecola di anidride carbonica.

Si scioglie un peso molecolare d'anilina nella doppia quantità corrispondente d'acido cloridrico diluito e si versa in questa soluzione diluita e raffreddata con ghiaccio la soluzione d'un peso molecolare di nitrito sodico. A questo liquido si aggiunge subito dopo la soluzione di un peso molecolare di canfocarbonato sodico. A misura che si sviluppa del gas carbonico, lentamente si depongono fiocchi di color giallo canarino che dopo ventiquattro ore si raccolgono. Il filtrate, giallo, si intorbida e depone lentamente nuovo quantità di sostanza; dal filtrato di questa non si ricava più nulla, neppure evaporando.

La reazione si compie a seconda dell'equazione:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.COONa\\ |\\ CO\end{array}\right. + ClN_2C_6H_5 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}N-NH.C_6H_5\\ |\\ CO\end{array}\right. + NaCl + CO_2$$

Il composto greggio fonde dai 154° ai 165°. È assai solubile in alcool etilico dal quale cristallizza in grossi aghi giallo-bruni che fondono a 180°. Dalla soluzione nella benzina bollente cristallizzano corti aghetti fondenti parimente a 178°-180°. Nella ligroina (40°-75°) è assolutamente insolubile. Soltanto il prodotto greggio la colora in rossastro cedendole delle impurità, ma la sostanza così estratta fonde già a circa 165°. La ligroina, per evaporazione, lascia un piccolo residuo oleoso. Aggiungendo un po' di ligroina

alla benzina che ha servito per la cristallizzazione, si precipita ancora nuova sostanza fondente a 180°, come quella originale.

L'analisi ha dato i seguenti resultati:

Gr. 0.2440 dettero gr. 0,6687 di CO_2 e gr. 0,1723 di H_2O.

Gr. 0,2706 dettero cc. 25,7 di N a 15°,4 e 758^{mm}.

	calcolato per $C_{16}H_{20}N_2O$	trovato
C %	75,00	74,74
H %	7,81	7,84
N %	10,93	11,21.

Il composto fondente a 180° si scioglie a caldo nell'acido acetico glaciale e cristallizza a freddo in aghetti giallognoli fondenti nettamente a 167°. Alla stessa temperatura fonde pure il composto che si ottiene dall'alcool dal quale è cristallizzata la sostanza fondente a 180°, se vi si aggiunge una soluzione diluita di potassa sino a intorbidamento. Se invece allo stesso alcool si aggiunge semplicemente dell'acqua, si ottiene ancora della sostanza che fonde a circa 180°.

Il composto è insolubile nella potassa anche concentrata e bollente e solo per ebullizione molto prolungata la potassa si colora leggermente in giallo. Si scioglie con intensa colorazione rosso aranciata nell'acido solforico concentrato e precipita in fiocchi appena gialli, versando tale soluzione a goccia a goccia in una gran quantità di acqua distillata o di acqua resa leggermente alcalina con potassa. Tale sostanza greggia fonde a 154°-159°, cristallizzata invece dalla benzina anidra fonde nettamente a 164°, ma cristallizzandola poi dall'alcool etilico fonde di nuovo a 180°. Il composto, mantenuto per un po' di tempo al suo punto di fusione di 180°, e quindi cristallizzato dalla benzina anidra depone cristalli che fondono a 165° e questi, cristallizzati di nuovo dall'alcool fondono a 180°.

L'analisi della sostanza che fonde a 165° ha dato i seguenti resultati:

Gr. 0,2180 dettero gr. 0,5978 di CO_2 e gr. 0,1598 di H_2O.

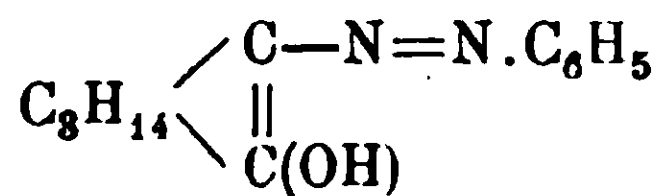
	calcolato per $C_{16}H_{20}N_2O$	trovato
C %	75,00	74,78
H %	7,81	8,14

La sostanza può esistere dunque in due modificazioni fondenti **l'una a 180°**, l'altra a 165°. Il loro aspetto e le loro solubilità **sono all'incirca** le stesse ed esse differiscono soltanto nel punto **di fusione.** È molto notevole che esse si possano trasformare l'una **nell'altra.**

Essendo le sostanze affatto insolubili negli alcali caustici, si sa **dalle ricerche** di V. Meyer (1), Pechmann (2), Wislicenus (3), Bam**berger** (4) ecc. che l'idrogeno non deve considerarsi unito al car**bonio, ma** sibbene all'azoto, e quindi si deve adottare per esse **la formula** idrazonica invece dell'azoica. Però se si scioglie un **poco del** composto fondente a 180° nella benzina anidra, si fa **raffreddare** la soluzione e si aggiunge una goccia di soluzione di **cloruro** ferrico secco in etere assoluto, dopo pochi istanti si ha **un' intensa** colorazione rosso rubino. Secondo le conclusioni di **Wislicenus** (5) e di Traube (6), questa colorazione è dovuta ad un **gruppo** enolico $\overset{\parallel}{\underset{|}{C}}(OH)$. D'altra parte è stato osservato che isomeri **del tipo:**

$$\begin{array}{c} | \\ -CH \\ | \\ -CO \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \;\;| \\ -C \\ \;\;\| \\ -C(OH) \end{array}$$

si ottengono assai frequentemente. Ora questo gruppo $-\overset{|}{C}H-CO-$ esiste appunto anche nella canfora e quindi al composto fondente a 180° spetterebbe la forma enolica:

$$C_8H_{14}\begin{array}{l} \diagup C-N=N.C_6H_5 \\ \quad\; \| \\ \diagdown C(OH) \end{array}$$

e l'isomeria sarebbe dovuta a desmotropia.

(1) Berichte, 21, 11.
(2) „ 25, 8190.
(3) „ 25, 8456.
(4) „ 25, 8201.
(5) Ann. d. Chem. 2[illegible]1, 147.
(6) Berichte, 29, 1715.

Ma l' isomero 165° che si potrebbe presumere fosse il composto cheto-desmotropico, trattato con cloruro ferrico in modo analogo all' isomero 180°, dà pure una colorazione rossa, per quanto un po' meno intensa, quindi, verosimilmente, si può, secondo la recente proposta di Knorr ([1]) designarlo come il miscuglio allelotropico enol-chetonico.

Per isolare la forma chetonica pura, si presentava ora molto promettente di successo il metodo adoperato su casi simili da R. Schiff ([2]), facendo cioè intervenire una traccia di piperidina, o di altra base alifatica secondaria.

Infatti se la sostanza greggia (165°) o quelle purificate, tanto la enolica (180°), quanto la enol-chetonica (165°), si sciolgono in benzina e vi si aggiunge una traccia di peperidina, allora cristallizzano mammelloni di minuti cristalli color giallo canarino, che fondono nettamente a 155°. Sciolti in benzina e trattati nel solito modo con cloruro ferrico, *non danno più alcuna colorazione* o la danno soltanto lentamente e dopo molte ore.

L' analisi ([3]) ha dato questi resultati:

Gr. 0,1948 dettero gr. 0,5349 di CO_2 e gr. 0,1443 di H_2O.

	calcolato per $C_{16}H_{20}N_2O$	trovato
C %	75,00	74,89
H %	7,81	8,23

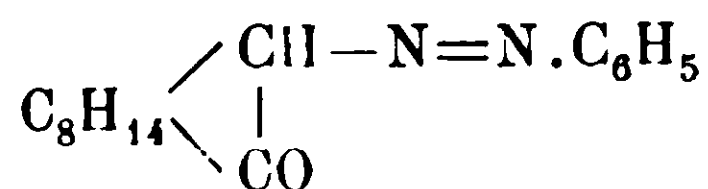
Questo isomero è un po' meno solubile in benzina che non gli altri, poichè aggiungendo della piperidina alla benzina madre del composto 165° o di quello 180°, si depone ancora nuova sostanza.

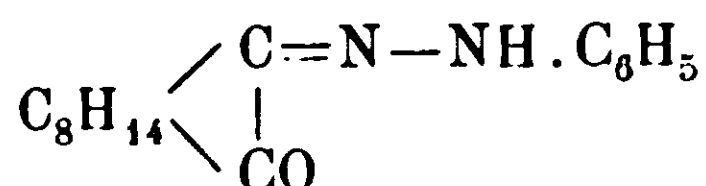
Cristallizzandolo due volte dall' alcool etilico al 95 % si trasforma nell' isomero 180°, mantenuto per un po' di tempo alla temperatura di fusione e poi cristallizzato dalla benzina anidra fonde a 165°. Nella ligroina è affatto insolubile ed è insolubile anche negli alcali caustici e per questo non gli si può assegnare la forma azoica:

([1]) Ann. d. Chem. **306**, 336.

([2]) Berichte, **31**, 601.

([3]) Tutte e tre le sostanze si decompongono assai irregolarmente. Per raggiungere resultati analitici esatti è necessario mescolarle bene coll' ossido di rame, così che il composto bruci molto lentamente e sempre a poco per volta.

$$C_8H_{14}\begin{cases} CH-N=N.C_6H_5 \\ | \\ CO \end{cases}$$

ma gli spetta quella idrazonica:

$$C_8H_{14}\begin{cases} C=N-NH.C_6H_5 \\ | \\ CO \end{cases}$$

In qual modo questa forma possa provenire dalla enolica si spiega facilmente per mezzo della migrazione dell' idrogeno dal gruppo CH a quello NH, mobilità comprovata anche dal fatto che, come ho già accennato, da queste reazioni nascono ora composti azoici, ora idrazoni.

Si hanno quindi queste tre forme desmotropiche:

p. d. f. 180°	$C_8H_{14}\begin{cases} C-N=N.C_6H_5 \\ \| \\ C(OH) \end{cases}$	cristalli giallo-bruni, danno colorazione con cloruro ferrico.
" 165°	miscuglio allelotropico	cristalli gialli, danno colorazione con cloruro ferrico.
" 155°	$C_8H_{14}\begin{cases} C=N-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CO \end{cases}$	cristalli giallo-chiari, non danno colorazione con cloruro ferrico.

L' isomero 180° si colora sempre intensamente col cloruro ferrico. La soluzione dell' isomero 155° molte volte rimane incolora anche per ventiquattro ore, altre volte la colorazione comincia a comparire dopo un' ora o due e anche meno, ma essa comparisce subito se la soluzione si scalda un po' o se si versa il cloruro ferrico nella soluzione benzinica ancora tiepida dell' isomero 155°. Così pure si ha una leggera colorazione se si è fatta bollire per molto tempo la soluzione benzinica dell' isomero 155°. Basta insomma una causa che sembrerebbe di poco momento per produrre una qualche diversità nel comportamento.

Le condizioni migliori per dimostrare nettamente la distinzione

fra i due isomeri sono queste: prendere poca sostanza, scioglierla dentro un tubo bene asciutto, con benzina essiccata sul cloruro di calcio, non scaldare molto tempo, raffreddare completamente la soluzione ed infine aggiungere due goccio d'una soluzione di cloruro ferrico secco nell'etere assoluto.

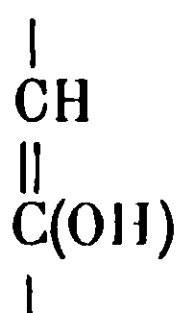
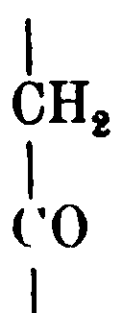
Una soluzione benzinica dell'isomero 180^0 fu divisa in due parti. In una di queste misi tanta piperidina (asciugata sulla potassa fusa) quanta può restare aderente all'estremità di un tubicino da punti di fusione, dopo alcuni minuti aggiunsi una goccia di soluzione eterea di cloruro ferrico a ciascuna delle due porzioni. Una si colora rapidamente in rosso rubino, quella trattata con piperidina rimane incolora. La differenza, dopo un quarto d'ora è marcatissima, perchè una delle soluzioni rimane quasi incolora, l'altra invece di color rosso sangue si mantiene per lunghissimo tempo colorata. Questo saggio molto significativo, ripetuto gran numero di volte, ha dato sompre inalteratamente gli stessi risultati.

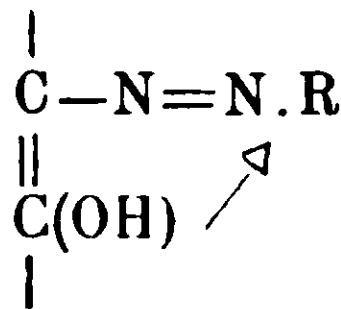
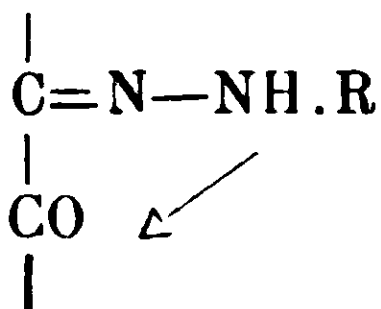
I composti descritti mostrano evidentemente le stesse analogie e differenze che si osservano anche in altri composti desmotropici. Per mezzo della sintesi si ottiene, a quanto pare, il miscuglio allelotropico, poichè la sostanza greggia fonde a 165^0. La fusione (cfr. Knorr, Berichte, 30, 2387), l'azione di acidi minerali o di acido acetico glaciale, la soluzione degli alcali, ecc. tende a produrre sempre uno stato d'equilibrio fra le due forme (p. d. fus. da 163^0 a 165^0). Sciogliendo nell'acido solforico concentrato e precipitando poi con acqua, pare che si abbia un prodotto che fonde ancora qualche grado più basso. La temperatura ha pure una notevole influenza; coll'innalzarsi di essa rimane più stabile la forma che fonde a temperatura più alta, cioè la enolica (cfr. Knorr loc. cit. e Traube loc. cit.). Infatti anche nella preparazione le prime porzioni di sostanza greggia depositatasi, quando tutto era ancora raffreddato con ghiaccio, fondevano a circa 154^0, le ultime, quelle deposte quando il liquido aveva assunta la temperatura media, a 159-160^0. Queste ultime erano altresì un po' più colorate.

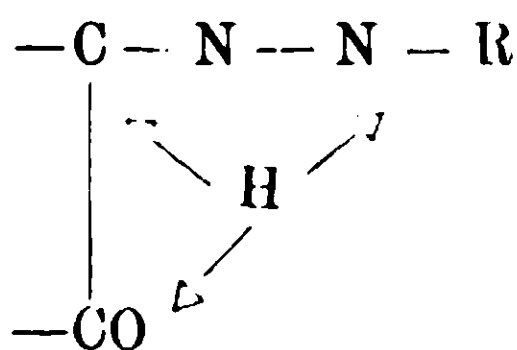
Nondimeno, fra le due forme la chetonica è assai meno stabile della enolica. Il suo punto di fusione si alza verso il 165^0 già per ripetute cristallizzazioni da benzina non asciugata sul cloruro

di calcio, e, pare anche, quando la sostanza cristallizzata si conserva all'aria. Invece si mantiene costantemente a 155⁰ se vi sia aderente una traccia, anche infinitesima, di piperidina. L'isomero 180⁰ invece tende a passare in quello 165⁰ molto meno marcatamente del 155⁰. Il suo punto di fusione non scende più di un paio di gradi. L'isomero 155⁰ *in soluzione* deve essere pochissimo stabile e deve continuamente tendere verso lo stato d'equilibrio (Knorr, loc. cit.), a meno che non vi sia in presenza una traccia di piperidina.

Dunque si prestano alla tautomeria oltre i gruppi:

```
 |            |
CH2          CH
 |            ||
CO           C(OH)
 |            |
```

anche questi altri:

```
 |                   |
C=N—NH.R            C—N=N.R
 |                   ||
CO                  C(OH)
 |                   |
```

così che stando ad una proposta fatta da A. Claus ([1]) per composti simili, la correlazione fra tutti i tre composti può essere espressa per mezzo della formula unica:

```
—C — N — N — R
 |    \     /
 |      H
 |     /
—CO
```

Ora, come in seguito alle diversità che presentano alcuni loro derivati desmotropici, possiamo attribuire formule tautomere all'etere acetacetico, formil-acetico ecc., così possiamo considerare anche la canfora come una sostanza tautomera. La sua desmotro-

([1]) Iourn. für prakt. Ch. 51, 338.

pia cheto-enolica è resa manifesta con derivati distinti soltanto ora per la prima volta, per quanto l'idea non sia assolutamente nuova, poichè fu già emessa a proposito dell'etere camfocarbonico da Roser (1) e da Claisen (2), e Brühl (3) con mezzi spettrometrici ha posto in evidenza cho il derivato carbetilico dell'etere camfocarbonico, proviene dalla forma enolica della canfora.

Credo di poter provare anche in altro modo e per mezzo di altri derivati l'esistenza delle due modificazioni tautomere della canfora, e su questo, come sopra alcuni derivati di questi idrazoni e sull'estensione di questa reazione ad altri composti tautomeri, mi riserbo di fare ulteriori indagini.

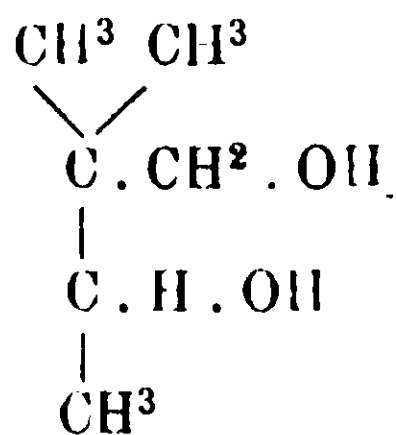
Firenze. Istituto di studi superiori Giugno 1899.

Sopra una nuova amilammina;
nota del Dott. D. TRASCIATTI.

(Estratto dalla tesi di laurea in Chimica e Farmacia)

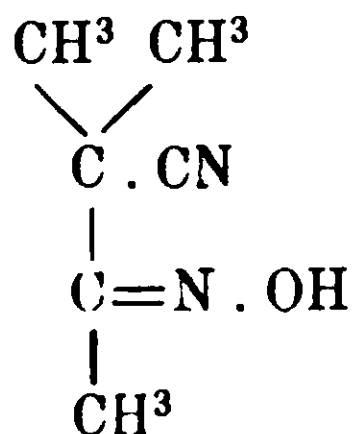
(Giunta il 26 luglio 1899).

Lo scopo pel quale intrapresi questa ricerca era di preparare il glicol trimetiltrimetilenico

$$\begin{array}{l} CH^3\ CH^3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad C \,.\, CH^2 \,.\, OH \\ \quad | \\ \quad C \,.\, H \,.\, OH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

il quale mi permettesse di passare al dicianuro corrispondente, che all'idrolisi doveva darmi l'acido α. β. β. trimetilglutarico, ottenuto dai prodotti di ossidazione dell'acido canforico.

(1) Berichte, 18, 3112.
(2) Bayer. Akad. Ber. 20, 456.
(3) Berichte, 24, 3391 e 3708.

Il punto di partenza, in questa mia ricerca, fu il sale di Guthrie, pel quale il Wallach (Liebig's Annalen 1888, vol. 248 pag. 162) dimostrò essere la costituzione rappresentata dallo schema

$$\begin{array}{l} CH^3 \quad CH^3 \\ \quad \diagdown \; \diagup \\ \quad C\,.\,CN \\ \quad | \\ \quad C{=}N\,.\,OH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

Cominciai le esperienze sottoponendo questo composto all' idrogenazione. Tentai dapprima l' alluminio amalgamato che secondo W. Wislicenus (Iourn. für pr. Chemie. LIV, p. 56), idrogena facilmente il gruppo ossimico mentre non intacca il cianogeno.

Parte sperimentale.

I. *Idrogenazione del sale di Guthrie.*

Il sale di Guthrie fu da me preparato attenendomi alle prescrizioni del Wallach (Liebig's Annalen, vol. 248, p. 165).

Per idrogenarlo tentai prima, come dissi sopra, l' azione dell' idrogeno che si sviluppa dalla pila attiva di Wislicenus.

Feci l' esperienza su cinque grammi di sostanza a freddo e a caldo, successivamente in soluzione eterea, alcoolica, e acquosa.

Con questo metodo non avvenne la riduzione quantunque la pila fosse attivissima, perchè riuscii a ricuperare pressochè interamente i cinque grammi di sostanza inalterata.

Ho tentato la riduzione su altri cinque grammi di sostanza, con l' amalgama di sodio al 5 $^0/_0$ in soluzione acquosa e mantenuta sempre leggermente acida con acido acetico.

La sostanza in questo caso non potei ricuperarla affatto inalterata, indizio dunque di una reazione avvenuta; ma per il rendimento troppo scarso e per la difficoltà di estrarre il prodotto della reazione fui costretto abbandonare anche questo metodo.

Finalmente l' idrogenazione tentata a caldo con sodio e alcool assoluto bollente, mi ha dato un prodotto di idrogenazione più

abbondante, e nella riduzione tutto il sale di Guthrie si era trasformato.

Il modo migliore per ottenere questo prodotto è il seguente: 50 gr. di sale di Guthrie sciolti in gr. 1460 di alcool assoluto bollente vennero addizionati a poco a poco di gr. 146 di sodio.

La reazione avveniva con forte sviluppo di idrogeno e di un altro gas che dava reazione alcalina e che feci gorgogliare in una soluzione di acido cloridrico.

Finita l'azione del sodio si lasciò raffreddare la massa; essa si rapprese in una densa poltiglia.

Il magma venne saturato aggiungendovi lentamente, evitando riscaldamento, una soluzione al 40 % di acido solforico fino a reazione acida; si notò un forte odore di acido cianidrico.

Tutta la massa liquida e cristallina formatasi, fu filtrata a pressione e dal filtrato si distillò l'alcool, e il liquido acquoso e sempre acido fu portato a piccolo volume a bagno maria.

La massa quindi fu resa fortemente alcalina, aggiungendovi poco per volta una soluzione concentrata di potassa caustica; si notò un odore fortemente basico; quindi dopo completo raffreddamento si fece l'estrazione del prodotto della reazione con molto etere.

Questo etere fu decantato ed addizionato di un eccesso di una soluzione in alcool assoluto di acido ossalico privo di acqua di cristallizzazione, ed ottenni così un precipitato bianco, cristallino, pesante, che si depositò sul fondo del recipiente. Lo raccolsi e lo purificai sciogliendolo in alcool assoluto bollente, dal quale per raffreddamento cristallizzò in aghetti lucenti.

Fattane l'analisi elementare mi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,250 di sostanza, bruciati, diedero gr. 0,432 di CO^2 e grammi 0,186 di H^2O.

Gr. 0,241 di sostanza, bruciati, diedero gr. 0,01974 di azoto ossia

per cento	di	C	47,12
"	"	H	8,26
"	"	N	8,19

Determinai l'acido ossalico, precipitandolo allo stato di ossalato di calcio, dalla soluzione acquosa del composto:

Gr. 0,420 di sostanza hanno dato gr. 0,133 di CaO corrispondenti al 50,88 per cento di acido ossalico.

La composizione della sostanza in esame corrisponde alla formola bruta

$$C^7 . H^{15} . N . O^4 \quad \text{ossia} \quad C^4H^{13}N - C^2 . O^4 . H^2.$$

che richiede di

C	—	47,36	%
H	—	8,47	„
N	—	7,91	„
$C^2H^2O^4$	—	50,85	„

La soluzione cloridrica nella quale gorgogliavano i gas svoltisi nella riduzione del sale di Guthrie, venne evaporata a bagno maria e constatai che il residuo cristallizzato dall' acqua era cloruro di ammonio con la seguente determinazione di cloro:

Gr. 0,144 di sostanza, diedero di cloro gr. 0,0958.

	calcolato per NH^4Cl	trovato
Cl —	66,35 %	66,53 %

II. *Base ottenuta nella riduzione.*

Dalle analisi fatte si vede chiaro che trattasi di una base a 5 atomi di carbonio e ad uno di azoto, ma risulta anche che la sostanza non è abbastanza pura, perchè il trovato non corrisponde esattamente al calcolato, tanto più se si tien conto di altre analisi che io qui non riporto, le quali non sono tutte perfettamente concordanti fra di loro.

Perciò cercai varii mezzi per purificare questa sostanza.

A tale scopo trasformai l' ossalato in cloridrato, precipitando l' acido ossalico con una soluzione titolata e neutra di cloruro di calcio. Filtrai, concentrai le acque, ed ebbi cristallizzato il cloridrato in finissimi aghetti setacei, deliquescenti. Ricristallizzato dall' alcool assoluto bollente e analizzato più volte, ho dovuto accertarmi ancora che la sostanza non era perfettamente pura, come risulta dalla seguente analisi.

Gr. 0,2555 di sostanza, bruciati, diedero gr. 0,450 di CO^2 e gr. 0,249 di H^2O.

Gr. 0,167 di sostanza, bruciati, diedero gr. 0,019274 di azoto.

Gr. 0,2945 di sostanza, trattati con nitrato di argento in soluzione acquosa hanno dato gr. 0,3479 di AgCl.

	calcolato per $C^8H^{19}N . HCl$	trovato
C %	48,58	48,03
H %	11,33	10,83
N %	11,33	11,54
Cl %	28,74	29,22

Allora ne feci il cloroplatinato che è cristallino, solubile nell'acqua, e nemmeno con questo sale riuscii ad avere un composto puro. Finalmente decisi di purificare questa sostanza non allo stato di sale ma di base libera, nel seguente modo.

Reso fortemente alcalino l'ossalato con una soluzione concentratissima di potassa caustica, evitando riscaldamento, estrassi con etere e distillai il solvente in palloncino e frazionamento; ottenni così un liquido piuttosto denso.

Questo distillato a bagno d'acqua è passato tutto fra 81°-87°. Il distillato è un liquido incoloro di un odore basico disgustosissimo.

Per il suo punto di ebollizione relativamente basso non ho creduto opportuno farne l'analisi elementare e perciò ho deciso di fare di nuovo il sale con acido ossalico nelle seguenti condizioni: Ho sciolto la base in etere secco e poi l'ho precipitata con soluzione eterea di acido ossalico deacquificato, non impiegando però un eccesso di acido, anzi in guisa che porzione della base rimanesse libera.

Questo l'ho fatto affinchè si potesse formare un sale neutro, costituito cioè di 2 molecole di base per una di acido, il che difatti è avvenuto come risulterà dall'analisi.

Ho lavato più volte con etere il precipitato, l'ho seccato fino a costanza di peso e quindi ne ho fatto l'analisi elementare.

Gr. 0,3738 di sostanza, bruciati, diedero gr. 0,7473 di CO^2 e gr. 0,3565 di H^2O.

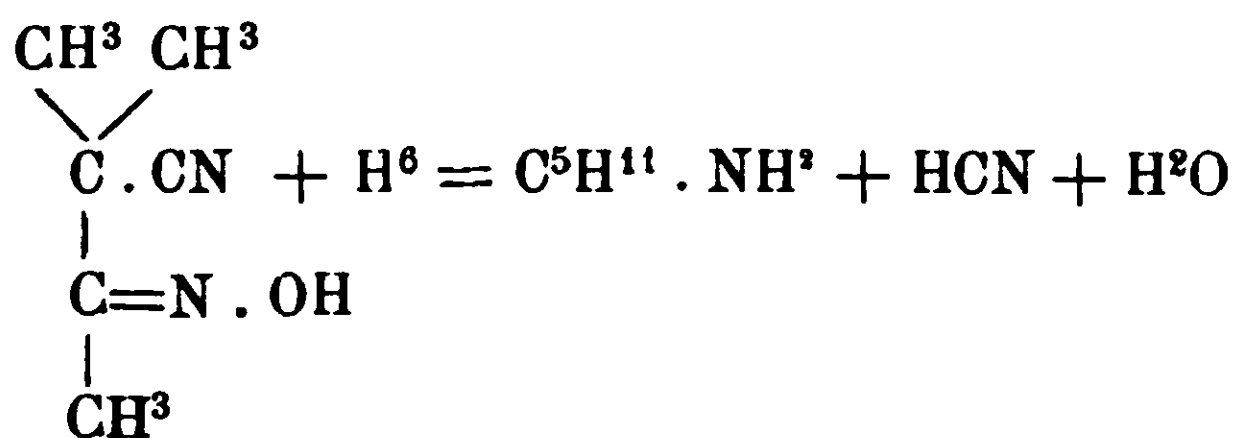
Gr. 0,178 di sostanza, bruciati, diedero gr. 0,019398 di azoto.

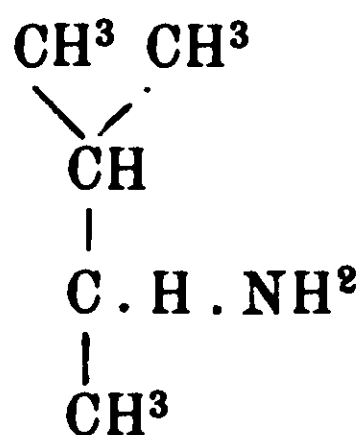
	calcolato per $(C^5H^{13}N)^2C^2O^4H^2$	trovato
C %	54,54	54,52
H %	10,60	10,59
N %	10,60	10,89

Come si vede da queste analisi, non vi è più dubbio che la sostanza ottenuta per l' idrogenazione del sale di Guthrie sia un ammina la cui formula bruta è $C^5H^{13}N$.

L' ossalato neutro così ottenuto si presenta in una massa bianca cristallina facilmente solubile nell' acqua; scaldato a 220° si decompone senza fondere.

L' idrogenazione del sale di Guthrie produce quindi un' amilammina seconda l' equazione

$$\begin{array}{l} CH^3\ CH^3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C.CN \\ \quad | \\ \quad C{=}N.OH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array} + H^6 = C^5H^{11}.NH^2 + HCN + H^2O$$

La costituzione di questa amilammina è probabilmente rappresentata dallo schema

$$\begin{array}{l} CH^3\ CH^3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad C.H.NH^2 \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

e sarebbe appunto una amilammina finora non preparata.

Per dimostrare che veramente il nuovo composto ha questa costituzione lo trasformai con la diazotazione nell' alcool corrispondente

III. *Alcool metil . isopropil . carbinol.*

Questo alcool fu ottenuto per la prima volta dal Münch (Liebig's Annalen — V. 18°, p. 389), è un liquido incoloro, solubile in parte nell'acqua, molto facilmente nell' alcool e etere; il suo punto di ebollizione che è 112°, 5 fu determinato dal chimico russo Wyscknegradsky (Liebig's Annalen, vol. 190, p. 338).

Ora bene l' ipotesi che l' amilammina ottenuta da me abbia la costituzione che sopra ho detto, viene anche dimostrata da questa esperienza.

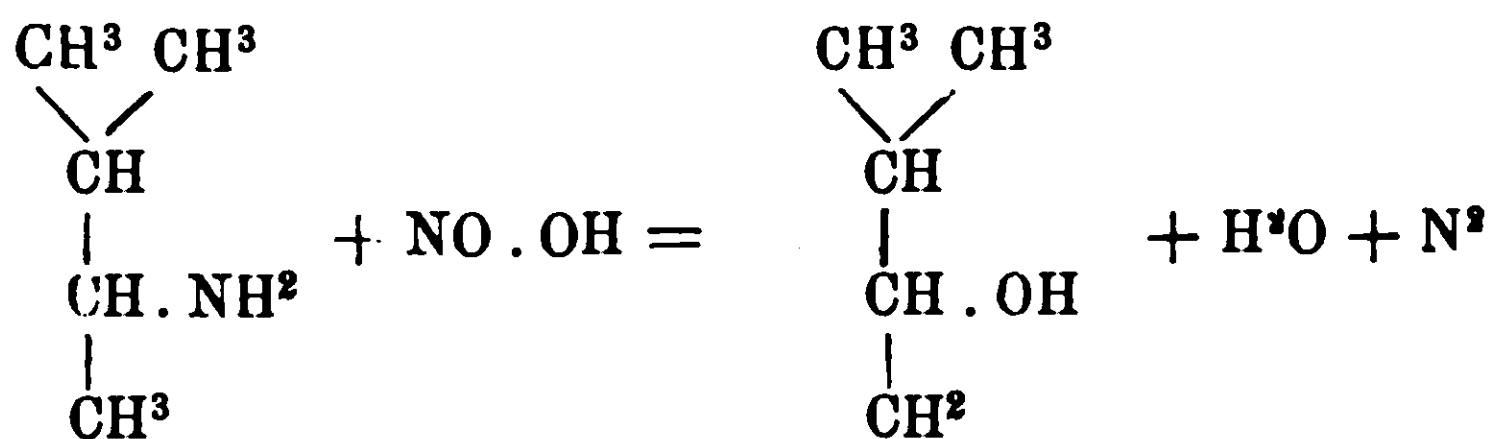
In un palloncino a frazionamento vengono messi gr. 4 di ossalato della base sopra descritta, sciolti in pochissima acqua acidulata con 4 gr. di una soluzione concentrata di acido cloridrico e quindi vi si fa cadere a poco a poco, con un imbuto a rubinetto, una soluzione acquosa di 2 gr. di nitrito sodico, evitando riscaldamento.

Cessato lo sviluppo di gas, si distilla a fuoco diretto e nelle prime porzioni del distillato si separa dall' acqua uno stratarello oleoso galleggiante che ha un odore aromatico. Di questo olio greggio ne ottenni 12 gr. in diverse preparazioni, adoperando 36 grammi di ossalato.

Per scomporre gli eteri che si potrebbero essere formati nella diazotazione, ho trattato il prodotto greggio con potassa caustica solida.

Dopo ripetute rettificazioni l' olio distillò tutto fra 110-114°.

La reazione principale avvenuta in questa esperienza si può rappresentare con la seguente equazione

$$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH.NH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} + NO.OH = \begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \end{array} + H^2O + N^2$$

Cioè ne risulterebbe lo stesso alcool metil . isopropil . carbinol descritto dal Münch come dal punto di ebollizione che coincide.

Di questo alcool non se ne può determinare la densità di va-

poro perchè oltre il suo punto di ebollizione si decompone; nè è cosa facile farne l'analisi elementare perchè avendone tentata più di una volta la combustione non mi è stato possibile, di bruciare le ultime particelle di carbone per un po' di sostanza resinosa che si produce e che rimane nella bollicina nella quale si pesa la sostanza.

IV. *Chetone metilisopropilchetone.*

Per meglio identificare l'alcool sopra descritto, del quale ne avevo ancora tre grammi, ne ho preparato il chetone, mettendomi nelle medesime condizioni del Wysckuegradsky (Liebig's Annalen, vol. 190, p. 340).

Gr. 2,50 di acido cromico, sciolti in 50 cmc. di acqua e aggiunti dei 3 gr. di alcool, dopo un giorno a sè, agitando di quando in quando, il liquido diventa bruno. Allora si aggiungono 36 gr. di una soluzione all' 8 $^0/_0$ di acido solforico e il contenuto viene distillato a fuoco diretto. Nel collettore ottenni acqua ed uno strato galleggiante di un olio liquido costituito come vedremo dal metilisopropilchetone $(CH^3)^2 : CH . CO . CH^3$.

Questo non l'ho potuto rettificare nè sottoporlo alla distillazione frazionata, avendone soltanto gr. 2,50; ma direttamente ne ho preparato i derivati con l'idrossilammina e con la semicarbazide.

V. *Ossima del metilisopropilchetone.*

Una porzione dei suddetto chetone l'ho trattata con la quantità teorica di cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico. Ho ottenuto con questo trattamento uno straterello oleoso di un odore acre costituito dall'ossima del metilisopropilchetone. Il suo punto di ebollizione, determinato col metodo Siwolobow (Ber. 19, 795) perchè ne avevo pochissima quantità, è fra 157-158^0.

Che questa ossima sia eguale a quella ottenuta dal Wallach (Liebig's Annalen, vol. 248, p. 168) e prima di lui dal Nägeli (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2984) si arguisce dall'essere ambedue liquide e che ambedue hanno il medesimo punto di ebollizione.

Finalmente per accertarmi che questo composto fosse veramente

un derivato dell' idrossilammina, ho fatto il seguente saggio qualitativo: Una goccia dell' olio, trattata con una goccia di una soluzione concentrata di acido cloridrico, ripristinò l' idrossilammina che riconobbi alle sue proprietà riducenti.

VI. *Semicarbazone del metilisopropilchetone.*

Con altra porzione di chetone ne ho fatto, come ho detto, il derivato con la semicarbazide. Ma questo derivato non era ancora stato studiato, perciò, per avere un termine di confronto, l' ho preparato direttamente dal metilisopropilchetone acquistato dalla fabbrica Kahlbaum.

Condussi l' esperimento in questo modo. In un cilindro con tappo smerigliato vennero introdotti gr. 1,11 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1,58 di acetato di potassio; ambedue queste sostanze furono separatamente sciolte prima, nella minor quantità possibile di acqua; quindi si aggiunse gr. 1 di metilisopropilchetone.

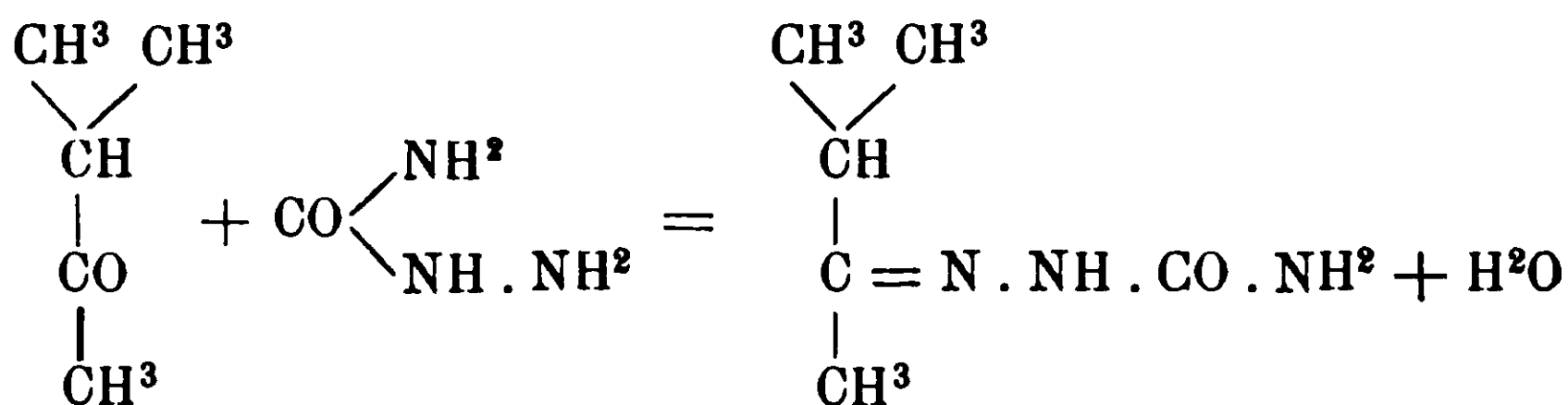
Si chiuse il cilindro, e dopo una forte agitazione, il liquido si rapprese in una massa solida, cristallina, bianca. Questa fu raccolta, lavata più volte con poca acqua fredda ed essiccata nel vuoto sull'acido solforico.

Questo semicarbazone si presenta cristallizzato in laminette bianche, splendenti, più leggero dell' acqua, dall' aspetto untuoso; abbastanza solubile nell'acqua, molto in alcool ed etere, fonde a 110°.

Gr. 0,1187 di sostanza, bruciati, diedero gr. 0,034424 di azoto.

	calcolato per $C^6H^{13}ON^3$	trovato
N %	29,37	29,00

La reazione avvenuta si può rappresentare con questa equazione

$$\begin{matrix} CH^3 \; CH^3 \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + CO\begin{matrix}\diagup NH^2 \\ \diagdown NH.NH^2\end{matrix} = \begin{matrix} CH^3 \; CH^3 \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\!\!= N.NH.CO.NH^2 + H^2O$$

Avuto così il termine di confronto ho fatto le medesime esperienze come sopra con il metilisopropilchetone da me ottenuto.

Non sto a ripetere il modo di operare, ma dirò che ho ottenuto una sostanza cristallizzata in laminette bianche splendenti, più leggiere dell'acqua, dall'aspetto untuoso; abbastanza solubile nell'acqua, molto in alcool ed etere, fonde a 110°.

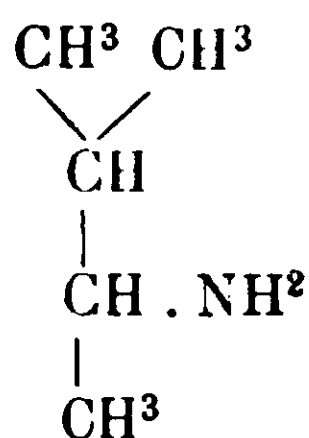
Gr. 0,0525 di sostanza, bruciati, hanno dato gr. 0,015336 di azoto.

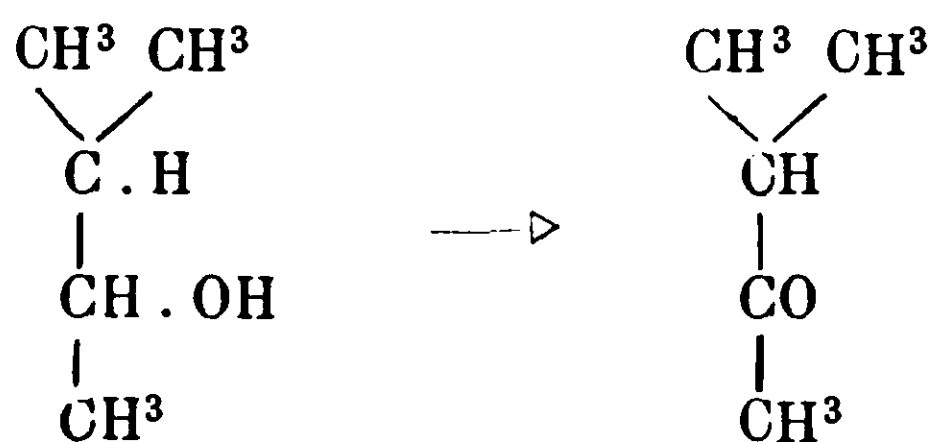
	calcolato por $C^6H^{13}ON^3$	trovato
N %	29,37	29,21

Come si vede i semicarbazoni preparati sia dal chetone acquistato, sia dal chetone ottenuto da me, sono identici.

Conclusione.

Riepilogando i fatti esposti deduco che l'idiogenazione del sale di Guthrie dà origino all'amilammina

$$\begin{array}{l} CH^3\ CH^3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CH\ .\ NH^2 \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

di cui la costituzione venne dimostrata con la trasformazione nel metiiisopropilcarbinol e nell'acetone corrispondente.

$$\begin{array}{l} CH^3\ CH^3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad C\ .\ H \\ \quad | \\ \quad CH\ .\ OH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^3\ CH^3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CO \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

Roma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.

Sopra la reazione della santonina e delle desmotroposantonine col cloruro ferrico; nota prelim. di P. BERTOLO.

(*Giunta il 19 agosto 1899*)

È noto che la Santonina quando viene riscaldata con acido solforico ed acqua, produce, per aggiunta di cloruro ferrico, una colorazione violetta ([1]), presso a poco simile a quella che danno la maggior parte dei composti aventi l' ossidrile fenico.

Dietro la conoscenza delle *desmotroposaatonine* ottenute dal Prof. Andreocci ([2]) e specialmente dietro la conoscenza della *levodesmotroposantonina* ottenuta dallo stesso e da me (3) per azione dell' acido solforico diluito sulla santonina, ad una temperatura sotto i 100°, ho pensato che la colorazione violetta prodotta dal cloruro ferrico sulla santonina in presenza di acido solforico ed acqua, fosse dovuta appunto alla formazione della levodesmotroposantonina, che quasi nelle medesime condizioni si forma, e che contiene, come abbiamo dimostrato, un ossidrile fenico.

Dalle diverse prove che io ho potuto eseguire in proposito per dimostrare quanto avevo supposto, sono venuto a stabilire invece che tutte le quattro desmotroposantonine sebbene contengano l'ossidrile fenico, tuttavia in nessun solvente producono la reazione col solo cloruro ferrico, tranne che nelle identiche condizioni della santonina, cioè in presenza di acido solforico ed acqua ed alla temperatura di circa 100°.

Da questo fatto si può conchiudere che la colorazione violetta non è neanco dovuta alla presenza della levodesmotroposantonina, che presso a poco nelle medesime condizioni si verrebbe a formare, ma ad un prodotto di successiva trasformazione proveniente forse dall' azione ossidante del cloruro ferrico in presenza dell' acido solforico.

Però è da credere che la colorazione sia dovuta sempre alla presenza dell' ossidrile fenico, perchè la identica reazione presen-

([1]) David Lindo — "Journal de Farmacie et de Chemie; v. XXVII, p. 491.

([2]) Andreocci — "Atti della R. Acc. dei Lincei. Classe scienze fisiche ecc., serie 5ª, volume II, anno CCXCIII.

([3]) A. Andreocci e P. Bortolo — Gazz. Chim. ital., t. XXVIII, parte 2ª, p. 529.

tano quei derivati della santonina che contengono l' *OH* fenico, o il *CO* chetonico capace di trasformarsi in *OH* fenico.

Tale mia supposizione è convalidata dal fatto che, oltre la santonina, anche le desmotroposantonine e gli acidi santonosi producono la colazione violetta.

Al contrario non danno reazione col cloruro ferrico quei derivati della santonina che non contengono l' *OH* fenico nè il *CO* cetonico trasformabile per azione dell' acido solforico. Infatti ho provato che l' *acido santonico*, quantunque contiene il *CO* cetonico, tuttavia non dà la colorazione violetta; e ciò si può facilmente spiegare considerando che esso per azione dell' acido solforico dà la *isosantonina*, ottenuta la prima volta da Valente ([1]) e chiamata in seguito *metasantonina* dal Dott. Francesconi, la quale conserva come ha dimostrato quest' ultimo ([2]), il *CO* cetonico, perchè forma l' ossima.

Non dà neanco colorazione l' *iposantonina*, ottenuta dal Prof. Grassi ([3]), la quale non contiene ossidrile fenico nè *CO* cetonico e produce, invece, quando viene riscaldata con acido solforico diluito e cloruro ferrico, una colorazione fior di pesco che passa gradatamente al verde malachite, come fu osservato dal medesimo Professore.

In seguito alla presente nota preliminare mi propongo di studiare quale sia il nuovo prodotto di trasformazione della santonina che, in presenza di acido solforico e cloruro ferrico, dà la colorazione violetta.

Intanto si può stabilire che la colorazione della santonina col cloruro ferrico non deve considerarsi come reazione caratteristica distintiva, poichè anche le quattro desmotroposantonine e gli acidi santònosi, presentano la medesima colorazione, quando vengono riscaldati con acido solforico e cloruro ferrico nelle identiche condizioni della santonina.

Catania. Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università.

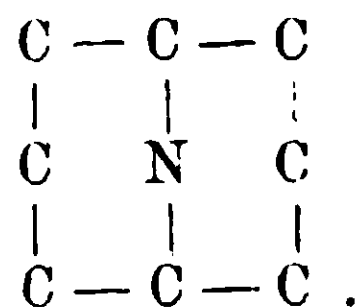
([1]) Atti della R. Acc. dei Lincei, serie terza. Transunti, vol. III, p. 242.
([2]) G. C. It. t. XXV, parte II, 1895.
([3]) Gazz. Chim. It., t. XIX, parte 2a, pag. 882.

Studi intorno alla struttura degli alcaloidi del melagrano;

nota di A. PICCININI.

(*Giunta il 21 agosto 1899*).

In una nota inserita in questo giornale alcuni mesi or sono [1], discutendo i risultati di una serie di esperienze dimostranti in modo sicuro che la parte resistente all'ossidazione, della molecola della *metilgranatonina*, altro non è che un nucleo piperidinico, ebbi occasione di far notare che la estrema somiglianza di proprietà degli alcaloidi della serie tropanica e granatonica avrebbe potuto schematicamente rappresentarsi con maggior fedeltà, ammettendo che nelle basi del melagrano esista un nucleo rappresentabile collo schema seguente :

```
C — C — C
|   |   :
C   N   C
|   |   |
C — C — C .
```

Le ricerche che ho eseguito in questi ultimi tempi e che sto per riferire, hanno dato risultati che stanno in perfetto accordo con quest'ultima formola, mentre si scostano notevolmente da tutto quanto poteva prevedersi coll'aiuto dell'antica.

Dalle ricerche di G. Ciamician e P. Silber [2], risulta che tanto dalla *metilgranatonina* come dall'alcool corrispondente (*metilgranatolina*), si produce per ossidazione uno stesso acido bicarbossilico, l'acido *metilgranatico* od *omotropinico*, il quale proviene dall'apertura del cosidetto ponte:

$$— CH_2 — CO — CH_2 — ,$$

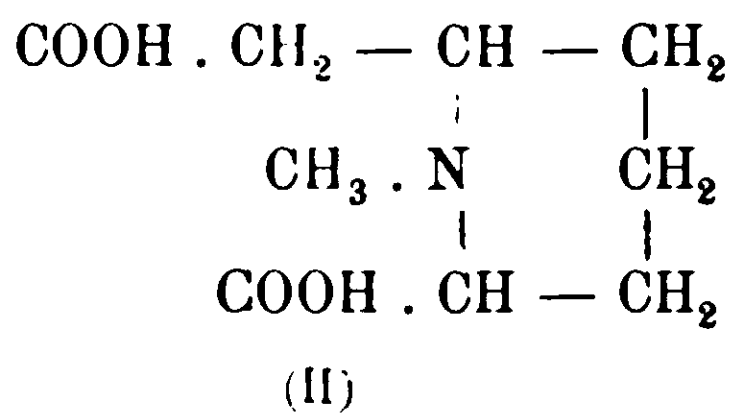
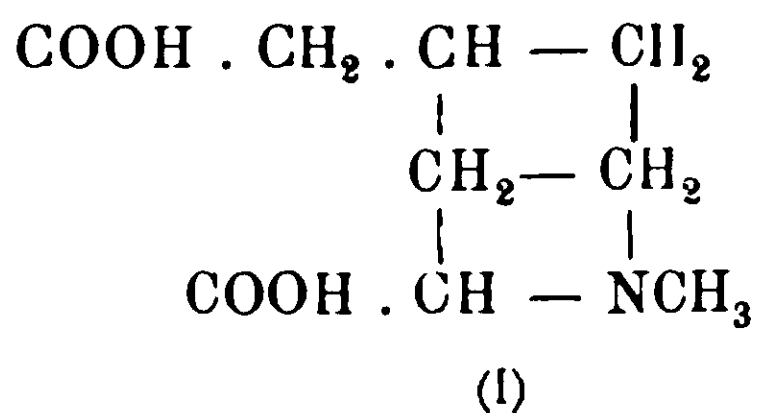
che funge da sostituente del nucleo piperidinico in tutti questi al-

(1) Gazz. Chim., vol. XXIX, 1,
(2) Gazz. Chim., vol. XXVI, II, 141.

caloidi, per ossidazione del carbonile e di uno dei gruppi metilenici vicini in carbossili.

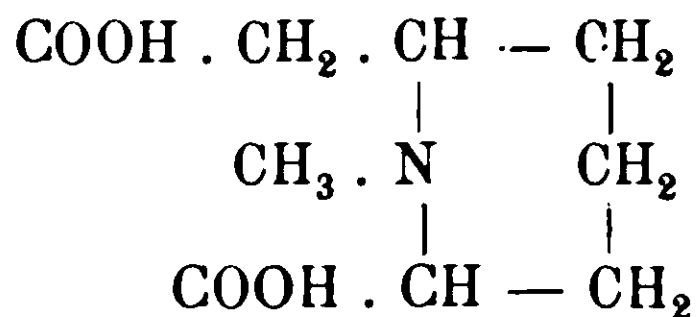
L'acido metilgranatico contiene adunque lo stesso numero di atomi di carbonio che l'alcaloide da cui deriva; per di più in esso è contenuto pure intatto il nucleo piperidinico metilato all' azoto, come risulta dalle ricerche recentemente pubblicate ([1]). Esso perciò dovrà esser rappresentato con lo schema I, se la struttura degli alcaloidi del melagrano corrisponde alla formola che è stata in vigore fino ad oggi , ovvero collo schema II se la struttura delle basi in questione corrisponde realmente a quella indicata in principio di questa nota :

$$\begin{array}{rcl} COOH\ .\ CH_2\ .\ CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ COOH\ .\ CH & - & NCH_3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{rcl} COOH\ .\ CH_2 - CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ CH_3\ .\ N & & CH_2 \\ | & & | \\ COOH\ .\ CH & - & CH_2 \end{array}$$

(I) (II)

Il problema si riduceva adunque ormai a stabilire se l' acido metilgranatico deriva dalla metilpiperidina per sostituzione nelle posizioni α-γ', ovvero α-α'.

Oggi questa questione è risolta in favore della seconda ipotesi, per mezzo di quello stesso metodo di ricerca che condusse il Willstätter ([2]) alla esatta definizione della struttura dell' acido tropinico. Infatti, eliminando l' azoto dall' acido metilgranatico col metodo dell' Hofmann e riducendo il prodotto finale della reazione, ottenni *l'acido suberico normale;* questo fatto dimostra, che nell'acido metilgranatico deve essere un aggruppamento capace di dar origine ad una catena normale di otto atomi di carbonio.

A questa condizione e all'altra non meno importante di rappresentare l' acido metilgranatico come derivato della n-metilpiperidina, risponde soltanto lo schema nuovamente proposto e che qui trascrivo :

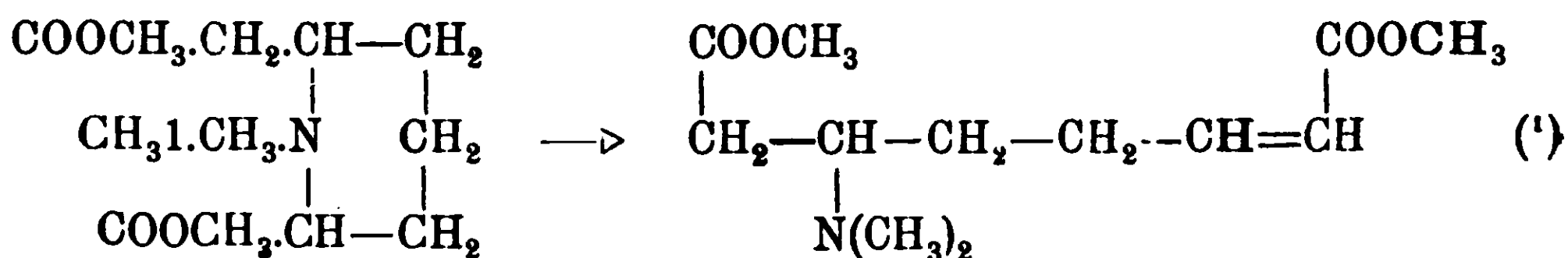
$$\begin{array}{rcl} COOH\ .\ CH_2\ .\ CH & - & CH_2 \\ | & & | \\ CH_3\ .\ N & & CH_2 \\ | & & | \\ COOH\ .\ CH & - & CH_2 \end{array}$$

([1]) Gazz. Chim., XXIX, I.

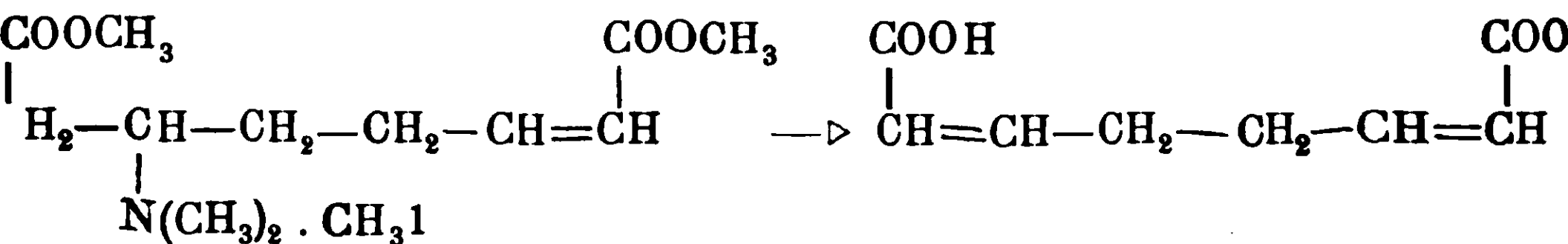
([2]) Berl. Ber. 28, 3271; 31, 1534.

L'assieme delle reazioni che conducono dall'acido metilgranatico al suberico, non è per nulla complicato e ricorda in ogni suo punto l'analogo processo conducente dall'acido *tropinico* al *pimelico normale.*

Riserbando per la parte sperimentale di questa nota la descrizione particolareggiata delle sostanze e dei procedimenti che ho adoperato, accennerò qui in breve alle reazioni principali suddette.

Dopo aver preparato il *jodometilato dell'etere dimetilico dell'acido metilgranatico,* lo sottoposi all'azione del carbonato potassico in soluzione acquosa e calda; in queste condizioni il jodometilato stesso subisce una scissione intramolecolare per cui il nucleo piperidinico si apre, dando origine all'etere dimetilico di un acido non saturo, amidato, che può chiamarsi *acido dimetilgranatenico*; il processo può essere rappresentato nel seguente modo:

$$\begin{array}{l} COOCH_3.CH_2.CH-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ CH_3I.CH_3.N \quad CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ COOCH_2.CH-CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOCH_3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad COOCH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH=CH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad N(CH_3)_2 \end{array} \quad (^1)$$

Questo etere nuovo, che ha tatti i caratteri di un corpo non saturo, si combina facilmente col joduro di metile; il prodotto che così ottiensi, scaldato con una soluzione concentratissima di soda caustica, perde trimetilamina e dà origine ad un acido bibasico diolefinico, che, isolato, si presenta in fini aghetti incolori, ossidabili in sommo grado col permanganato potassico. A questo acido la cui formola è $C_8H_{10}O_4$, credo conveniente attribuire il nome di *acido omopiperilendicarbonico*, per le relazioni di omologia e di struttura al *piperilendicarbonico* $C_7H_8O_4$, ottenuto dal Willstätter operando identicamente sul jodometilato dell'acido metiltropinico [2]; la sua formazione può essere espressa collo schema seguente, in cui resta di arbitrario soltanto la posizione dei due doppi legami:

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad COOCH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH=CH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad N(CH_3)_2 . CH_3I \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad COOH \\ | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH \end{array}$$

(1) È a notarsi che in questa formola le posizioni dell'azoto e del doppio legame sono arbitrarie, non essendo noto il punto in cui avviene il distacco dall'azoto.

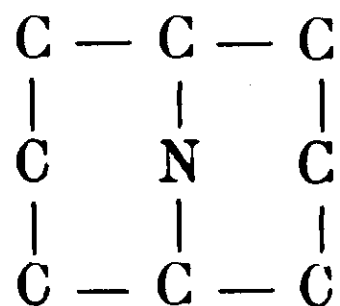
(2) Beri. Ber. 28, 3271.

L'esistenza dei due doppi legami e della catena normale di otto atomi in questo acido è provata dal fatto che nell' idrogenazione esso assume quattro atomi di idrogeno e si trasforma nell' *acido suberico normale*:

$$COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH ;$$

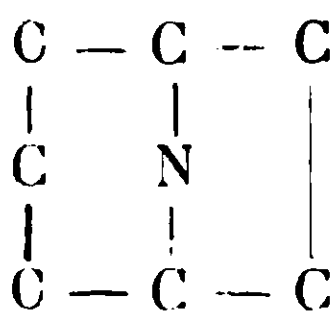
questa riduzione fu effettuata per mezzo dell'amalgama di sodio al quattro per cento, in soluzione alcalina caustica e alla temperatura dell'ebollizione.

Resta così dimostrato che l'acido metilgranatico contiene la catena normale di otto atomi di carbonio; risalendo quindi dall'acido stesso agli alcaloidi da cui si ottiene senza alcuna perdita di carbonio, conviene ammettere che in essi la catena di otto termini formi un anello ininterrotto; in altre parole quest'alcaloidi debbono ritenersi come derivati azotati del *cicloottano*, con una struttura rispondente allo schema seguente:

```
C — C — C
|   |   |
C   N   C
|   |   |
C — C — C
```

Dirò ancora che la derivazione dell'acido suberico dal metilgranatico è pure un valido argomento per escludere senz'altro tutte le ipotesi che si potrebbero fare intorno alla struttura delle basi granataniche, nell'intento di chiarire l'analogia del loro comportamento cogli alcaloidi tropanici, in base a relazioni di semplice omologia, giacchè in questo caso non si potrebbe più comprendere la formazione di una catena normale di otto termini.

Rimane così nuovamente e pienamente confermata l' ipotesi espressa da G. Ciamician e P. Silber fin dalle prime ricerche eseguite in questo campo, e cioè che gli alcaloidi del melagrano siano veri e propri omologhi dei tropanici; questo fatto risulta evidente; quando si ricordi che le recenti ricerche di R. Willstätter hanno dimostrato che questi ultimi corpi derivano da un nucleo rappresentabile collo schema seguente:

```
C — C — C
|   |   |
C   N   |
|   |   |
C — C — C
```

I.

Etere dimetilico dell'acido metilgranatico.

L' acido metilgranatico libero, al pari del tropinico, presenta grandi difficoltà a combinarsi col joduro di metile; è perciò assai conveniente di prendere come punto di partenza il suo *etere dimetilico* nel quale le proprietà basiche sono assai più sviluppate; questo corpo preparasi nel seguente modo:

Gr. 5 di acido metilgranatico si sospendono in 50 cc. di alcool metilico assoluto; si satura poi la miscela con una forte corrente di acido cloridrico secco, lasciando riscaldare in ultimo la massa; si abbandona poi il tutto in recipiente ben chiuso per 24 ore, dopo di che si elimina l'alcool a b. m. Il residuo denso viscovo, incristallizzabile, costituito dal cloridrato impuro dell'etere, si riprende con acqua e si satura, raffreddando bene, con carbonato potassico in polvere. Si separa così un olio denso, bruno, che si estrae con etere. La soluzione eterea, debolmente colorata in giallo, si essica con solfato sodico anidro.

L' etere che rimane come residuo della distillazione della soluzione ora descritta, è un corpo oleoso quasi incoloro, di odore etereo marcato, pungente. Si scioglie negli acidi diluiti, ma non dà sali cristallizzabili. Dalla sua soluzione cloridrica si ha con cloruro d'oro un precipitato oleoso, giallo, il quale non ha alcuna tendenza a solidificarsi; con *cloruro di platino* non dà nessun precipitato. Anche coll'acido picrico non dà un sale cristallizzabile, sia che si parta dalla soluzione cloridrica, sia da una soluzione dell'etere allo stato libero, nell'alcool metilico od etilico. Il nuovo corpo si combina invece assai bene, quantunque lentamente, col joduro di metile.

Il *jodometilato dell'etere dimetilico dell'acido metilgranatico* ottiensi colla massima facilità mescolando l' etere dimetilico puro con un eccesso di joduro di metile e lasciando a sè la miscela per 12 ore. Si va separando così una massa cristallina che si separa filtrando rapidamente alla pompa e cristallizzando poi dall' alcool assoluto.

Il prodotto non è molto solubile nel predetto solvente; si scioglie bene anche a freddo nell'acqua. Dall'alcool si separa in prismetti incolori fondenti a 167°.

Analisi :

Gr. 0,3256 di sostanza diedero gr. 0,1789 di H_2O e gr. 0,4649 di CO_2.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{22}O_6NI$
C	38,95	38,81
H	6,15	5,97.

L'etere puro, sciolto nell'acido solforico diluito, non scolora il *permanganato potassico* che dopo parecchi minuti e con molta lentezza.

II.

Azione degli alcali sul jodometilato fondente a 167°. Etere dimetilico dell'acido dimetilgranatenico.

Tanto gli idrati quanto i carbonati alcalini sono capaci di provocare la scomposizione del jodometilato ultimamente descritto e fondente a 167°. Nella pratica è assai preferibile però attenersi all'impiego dei carbonati per evitare, per quanto si può, la saponificazione del nuovo etere. Io operai nel modo seguente: sciolsi il jodometilato in poca acqua, in porzioni di due grammi ciascuna, scaldando lievemente a bagno maria; d'altra parte preparai altrettante soluzioni acquose di carbonato potassico contenenti per 10 cc. di solvente, 2 grammi di sale secco; mescolai quindi ogni soluzione del jodometilato colla rispettiva quantità di alcali e scaldai verso 40° a b. m. Si separò così, rapidamente, una sostanza oleosa che estrassi ripetutamente con etere ed essiccai con cloruro di calcio fuso. Eliminando il solvente ebbi un residuo oleoso non solidificabile, quasi incoloro. Il nuovo etere presenta proprietà molto somigliante a quelle dell'etere dimetilico dell'acido dimetilgrana-

tico, al pari di questo è solubile negli acidi diluiti, ma non dà sali cristallizzabili; la sua soluzione nell'acido cloridrico non dà alcun precipitato col *cloruro di platino*, e col *cloruro d'oro* dà un precipitato oleoso che non si solidifica affatto e lentamente si altera. Con *acido picrico*, la soluzione alcoolica del nuovo etere dà un *picrato* oleoso che non ha alcuna tendenza a solidificarsi; anche dalla soluzione cloridrica si ha lo stesso risultato. Col *joduro metilico* invece si combina con molta facilità; il *jodometilato* dell'*etere dimetilico dell' acido dimetilgranatenico* è un prodotto cristallizzato in foglietto leggerissime, che si forma per semplice contatto dei componenti, alla temperatura ordinaria, nello spazio di 12 ore circa; purificasi per cristallizzazione dall'alcool assoluto; fonde a 143-144°.

Analisi:

Gr. 0,2762 di sostanza diedero gr. 0,1602 di H_2O e gr. 0,4136 di CO_2.

In cento parti:

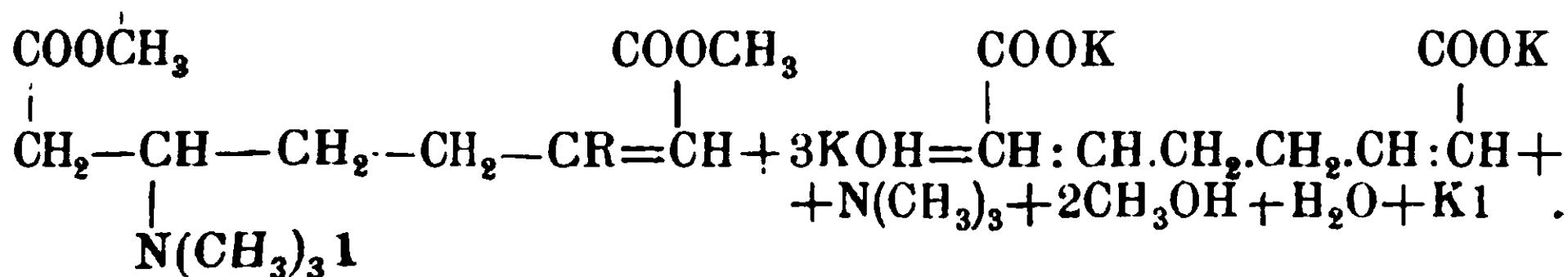
	trovato	calcolato per $C_{13}H_{24}O_4NI$
C	40,8	40,5
H	6,5	6,3

L'*etere dimetilico dell'acido dimetilgranatenico* sciolto in acido solforico diluito scolora istantaneamente grandi quantità di permanganato potassico; questo comportamento lo distingue nettamente dall'*etere dimetilico dell' acido metilgranatico*, ed è una conferma della struttura non satura attribuitagli.

III.

Acido omopiperilendicarbonico.

Il jodometilato ora descritto, fondente a 143-144°, viene scisso dagli alcali caustici in soluzione concentrata e bollente in *trimetilamina* e nell'acido *omopiperilendicarbonico*, secondo l'equazione seguente:

$$\begin{array}{l}
\overset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle N(CH_3)_3I}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CR=\overset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{|}{CH}}+3KOH=\overset{\displaystyle COOK}{\overset{|}{CH}}:CH.CH_2.CH_2.CH:\overset{\displaystyle COOK}{\overset{|}{CH}}+ \\
\quad +N(CH_3)_3+2CH_3OH+H_2O+KI\ .
\end{array}$$

Non tutti gli alcali sono capaci di provocare questa scomposizione in modo conveniente; l'idrato di bario, ad esempio, non agisce che con estrema lentezza e incompletamente anche in soluzione concentratissima. Assai bene si presta invece la soda caustica operando nel modo seguente:

Gr. 3 di jodomelilato si introducono in un palloncino per distillazione frazionata, in cui trovansi gr 10 di soda caustica e gr. 10 di acqua; dopo aver riunito la tubulatura del palloncino con un collettore tubulato, seguito da un tubo ad V con acido cloridrico diluito, si riscalda lentamente in bagno ad olio fino al punto di ebollizione del liquido e si continua nel riscaldamento fino a che la massa è diminuita di metà del volume primitivo. Durante questa operazione si svolgono vapori di trimetilamina in grande quantità e vengono raccolti nel tubo ad V. Per completare la scomposizione, indicata anche dall'intorbidamento del liquido nel palloncino, dovuto alla separazione del sale sodico del nuovo acido, si rinnova per due volte il trattamento ora descritto, aggiungendo ogni volta da cinque a sei centimetri cubici di acqua.

Se l'operazione è ben condotta si ottiene uua massa cristallina semifluida perfettamente incolora, che si riprende con acqua e si scompone con precauzione per mezzo dell'acido solforico diluito; il nuovo acido, alquanto solubile nell'acqua, si separa lentamente in aghetti leggeri; nelle acque madri ne rimane sciolta una certa quantità che si estrae trattando i liquidi per dieci volte di seguito con etere comune. Purificasi nel miglior modo riprecipitandolo per due volte dalla sua soluzione in carbonato sodico, con acido solforico e cristallizzandolo altre due volte dall'acqua bollente in cui è discretamente solubile. Si ha così in aghetti leggeri, microscopici, incolori; fonde a 228° con rammollimento.

Analisi.

Gr. 0,1784 di sostanza diedero gr. 0,0972 di H_2O e gr. 0,3696 di CO_2.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_4$
C	56,51	56,45
H	6,10	5,93 .

Sale argentico. La soluzione acquosa neutra del sale ammoniacale dell'acido sopradescritto, dà col nitrato d'argento un precipitato fioccoso, leggerissimo, del rispettivo sale argentico. Separato per filtrazione alla pompa, venne lavato successivamente con alcool ed etere ed essiccato nel vuoto su acido solforico. Polvere bianca, alterabile alla luce, insolubile nell'acqua bollente.

Analisi.

Gr. 0,2948 di sostanza diedero per calcinazione gr. 0,1650 di argento metallico.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_8Ag_2O_4$
Ag	55,97	56,23

L'acido omopiperilendicarbonico sciolto in poco carbonato sodico diluito, viene istantaneamente ossidato dal permanganato potassico.

La *trimetilamina* formantesi durante la preparazione dell'acido ora descritto fu identificata trasformandone una parte nel *cloloaurato* caratteristico. Si ebbero degli stupendi cristalli a foglia di felce, nitidissimi, fondenti intorno a 247° con scomposizione ([1]). Il salo essiccato su acido solforico diede i seguenti risultati :

Gr. 0,2731 di sostanza lasciarono per calcinazione gr. 0,1345 d'oro.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $N(CH)_3HAuCl_4$
Au	49,25	49,39

([1]) Knorr. Berl. Ber. **22**, 184. R. Willstätter Berl. Ber. **28**, 3288.

IV.

Idrogenazione dell'acido omopiperilendicarbonico. Acido suberico normale.

L'idrogenazione dell'acido omopiperilendicarbonico sopradescritto si effettua nel miglior modo per mezzo dell'amalgama di sodio al quattro per cento, in soluzione alcalina caustica. Il fenomeno si effettua evidentemente in due fasi, come del resto può prevedersi, data la presenza di due doppi legami. Io però sono stato costretto a trascurare totalmente lo studio delle sostanze intermedie, giacchè non potevo disporre che di *tre grammi* di acido non saturo. Osservai però che la completa idrogenazione non si raggiunge che assai lentamente e operando in modo molto energico. Il riscaldamento della soluzione alcalina dell'acido coll'amalgama di sodio, alla temperatura del bagno maria, non produce che una riduzione assai parziale; dovetti quindi riscaldare a fuoco diretto e a ricadere la soluzione dell'acido (gr. 3) in soda caustica acquosa al 25 $^0/_0$, in presenza di gr. 40 di amalgama di sodio del titolo indicato, per 48 ore, aggiungendo ogni 12 ore altri 30 grammi di amalgama per mantenere vivo lo sviluppo di idrogeno; a questo scopo si rese necessaria pure l'aggiunta di cc. 50 di acqua in diverse riprese, e ciò anche per tener sciolto il sale sodico dell'acido saturo che andava formandosi.

Trascorso il tempo indicato diluii la massa con poca acqua e separai il mercurio con imbuto a robinetto; neutralizzai quindi il liquido con acido cloridrico diluito, portandolo all'ebollizione onde provocare la precipitazione dell'acido silicico e separai quest'ultimo filtrando alla pompa; posi finalmente in libertà l'acido organico acidificando fortemente con acido solforico diluito e lo isolai, estraendo moltissime volte il liquido acquoso con etere. Per concentrazione della soluzione eterea ebbi un residuo cristallino che feci cristallizzare dall'acqua bollente per sette volte, esaminando ogni volta il punto di fusione dei cristalli separati. Osservai così un abbassamento successivo e graduale del punto di fusione, da 160^0 fino a 125^0 susseguito da innalzamento, nelle due ultime cristallizzazioni, fino al massimo di 140^0, che è il punto di fusione in-

dicato dagli autori per l' acido suberico. Contemporaneamente andava cangiandosi l' aspetto dei cristalli separantisi, i quali nelle prime cristallizzazioni avevano la forma di microscopici globetti di struttura raggiata, nelle intermedie presero l'aspetto di ramificazioni contorte ed infine poi, solo quando il punto di fusione raggiunse il massimo, si separarono in laminette irregolari di splendore madreperlaceo. Il prodotto fondente a 140° non era però ancora rigorosamente puro, giacchè scolorava leggermente il permanganato potassico. Per purificarlo completamente lo sciolsi in carbonato sodico e lo lasciai in contatto per mezz'ora con un eccesso di permanganato potassico in soluzione acquosa al tre per cento. Il prodotto riottenuto dopo questo trattamento cristallizzava ancora dall'acqua in laminette madreperlacee leggere, fondenti però a 141-142° con lievissimo rammollimento. Confrontato questo punto di fusione con quello di un campione di acido suberico normale appositamente purificato collo stesso metodo, si trovò una perfetta coincidenza. Inoltre l'identità dei due acidi è comprovata dal fatto cbe la loro miscela in parti eguali, fonde esattamente alla stessa temperatura di 141-142° e oogli stessi fenomeni. Infine all'analisi l' acido diede i seguenti numeri, corrispondenti perfettamente al calcolato per *l'acido suberico.*

Analisi.

Gr. 0,1354 di sostanza essiccata su acido solforico nel vuoto, diedero gr. 0,1030 di H_2O e gr. 0,2740 di CO_4.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}O_4$
C	55,19	55,15
H	8,45	8,10

Bologna — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1899.

Studi sulle metilgranatilamine;

Nota di A. PICCININI e A. QUARTAROLI.

(*Giunta il 31 agosto 1899*).

Nella classe degli alcaloidi granatanici non si era finora osservato nessun caso di isomeria analogo a quelli riscontrati nella serie tropanica, in cui, come è noto, tanto le basi a funzione alcoolica, quanto quelle rispettive a funzione aminica, esistono in due forme isomero. Ora esaminando il comportamento dell'ossima della metilgranatonina con diversi riducenti, operando come il Willstätter fece coll'ossima del tropinone, abbiamo potuto constatare la formazione di due amine isomere perfettamente paragonabili alla tropilamina e ψ-tropilamina trovate dall'Autore sopracitato e e che noi chiameremo quindi *metilgranatilamina* e *ψ-metilgranatilamina.*

La prima di queste basi ottiensi per riduzione dell' ossima con amalgama di sodio e acido acetico; la seconda preparasi riducendo l'ossima medesima con alcool amilico e sodio; essa può inoltre ottenersi sottoponendo la prima base e cioè la *metilgranatilamina* a prolungata ebollizione cogli alcali caustici in soluzione acquosa, ovvero per riscaldamento con una soluzione amilica di amilato sodico. La *metilgranatilamina* può quindi ritenersi come una forma instabile della corrispondente ψ-base.

Ambedue le basi presentano proprietà molto somiglianti così nello stato libero che salificato. La differenza tra di esse non si rivela in modo evidente che nelle loro combinazioni coll'*isotiocianato di fenile*, le quali hanno proprietà fisiche, quali solubilità, punto di fusione e probabilmente anche forma cristallina, molto diverse. Questo comportamento ricorda maravigliosamente quello delle tropilamine, tanto più che anche nella riduzione dell' ossima della granatonina si verifica il fatto già osservato dal Willstätter, che per mezzo dell'alcool amilico e sodio, si ottiene la forma sta-

(1) Berl. Ber. **31**, 1202; **29**, 986, 1636, 2231.

bile , contrariamente a quanto è stato stabilito dall' Harries per l'ossima della *vinildiacetonamina* [1].

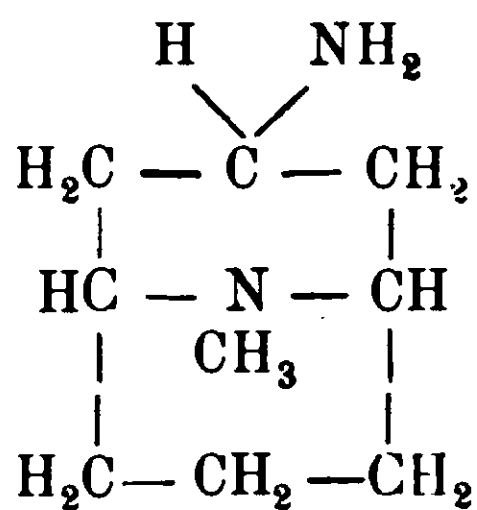
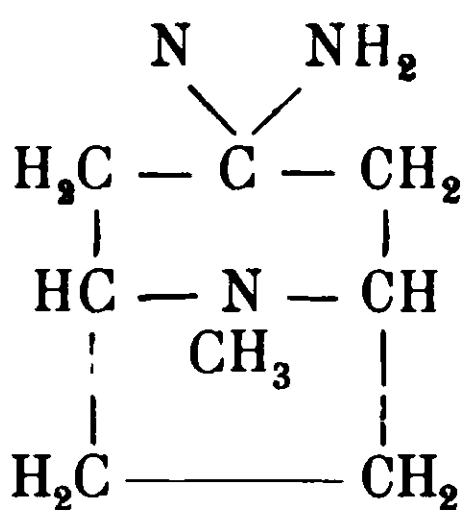
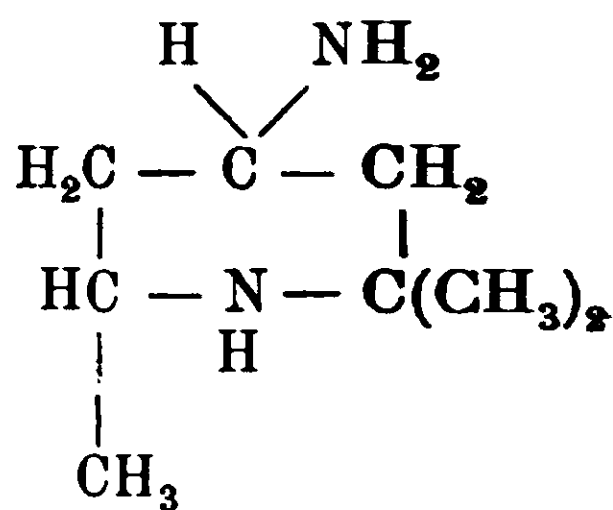
D'altra parte però il parallelismo delle proprietà degli isomeri di tutte tre le serie ora osservate è così completo , che induce a crederlo proveniente da un'unica causa ; se si considera infatti che tanto le tropilamine, quanto le granatilamine e le amine dell'Harries contengono tutte come parte fondamentale della molecola il nucleo piperidinico con o senza metile all'azoto, apparisce giustificata l' ipotesi che l' isomeria sia da attribuirsi alle disposizioni diverse che possono assumere rispetto al piano dell'anello piperidinico, il gruppo NH_2 e l'altro sostituente che provoca l'asimmetria di uno o ambedue gli atomi α-α' del nucleo piperidinico stesso :

$$\begin{array}{ccccc} & H & & NH_2 & \\ & & \diagdown\diagup & & \\ H_2C & - & C & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ HC & - & N & - & CH \\ | & & CH_3 & & | \\ | & & & & | \\ H_2C & - & CH_2 & - & CH_2 \end{array}$$

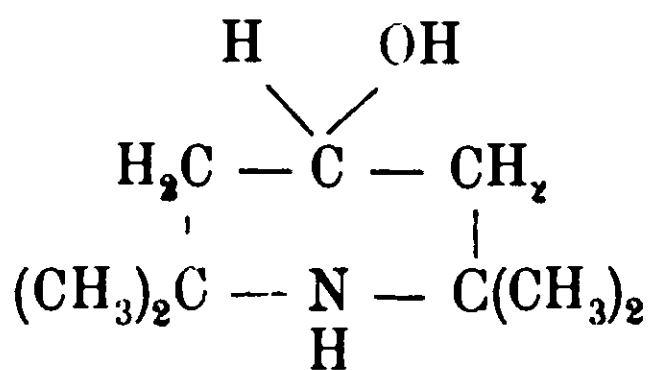
granatilamina

$$\begin{array}{ccccc} & N & & NH_2 & \\ & & \diagdown\diagup & & \\ H_2C & - & C & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ HC & - & N & - & CH \\ | & & CH_3 & & | \\ | & & & & | \\ H_2C & & \text{———} & & CH_2 \end{array}$$

tropilamina

$$\begin{array}{ccccc} & H & & NH_2 & \\ & & \diagdown\diagup & & \\ H_2C & - & C & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ HC & - & N & - & C(CH_3)_2 \\ | & & H & & \\ | & & & & \\ CH_3 & & & & \end{array}$$

vinildiacetonaminamina

Nel caso delle granatilamine e tropilamine, il sostituente legato agli atomi α-α' è il ponte, rispettivamente di tre e due atomi di carbonio ; nelle amine dell'Harries invece vi è il gruppo metilico, il quale distrugge la simmetria della molecola rispetto al piano piperidinico. Questo modo di spiegare l' isomeria osservata, trova un appoggio nel fatto che la triacetonalcamina

$$\begin{array}{ccccc} & H & & OH & \\ & & \diagdown\diagup & & \\ H_2C & - & C & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ (CH_3)_2C & - & N & - & C(CH_3)_2 \\ & & H & & \end{array}$$

non esiste che in una forma sola.

[1] C. Harries. Berlin Ber. **29**, 521; Lieb. Ann. **294**, 336.

Resterebbe ora da stabilire quale degli isomeri rappresenti la forma *cis* e quale la *trans*; rimanendo nel campo degli alcaloidi del melagrano diremo che i fatti noti non ci permettono ancora di decidere con certezza la questione, che potrà forse esser risolta con studi ulteriori.

Le considerazioni sopra esposte sono naturalmente estensibili anche ai derivati che invece del gruppo aminico contengono l'ossidrile e aggiungeremo che quantunque composti di questo genere non manchino nel gruppo granatanico, pure finora non si è osservata alcuna isomeria in essi, probabilmente pel fatto che essi non si sono potuti ottenere che per riduzione dei corrispondenti chetoni. Ora è noto che con questo metodo anche nella serie tropanica non si giunge che alle basi della forma stabile. Perciò si può affermare che gli alcool granatanici noti, altro non sono che gli omologhi delle corrispondenti forme stabili della serie tropanica. Le modificazioni labili si potranno avere forse dalle corrispondenti amine.

Parte Sperimentale

Preparazione dell'ossima della metilgranatonina.

Preparammo l'ossima necessaria alle nostre esperienze, oltre che col metodo indicato da G. Ciamician e P. Silber [1] anche col seguente, il cui rendimento è buonissimo; ad una soluzione di etilato sodico, ottenuta sciogliendo due grammi di sodio in 40 cc. di alcool assoluto, si mescolano gr. 3 di cloridrato di idrossilamina polverizzato, sospesi in 30 cc. di alcool assoluto. Dopo qualche istante si filtra alla pompa e al filtrato si aggiunge uno sciolto alcoolico di gr. 5 di metilgranatonina; si mantiene quindi la miscela a 40°-50° sopra un b. m. per 6 ore circa. Trascorso questo tempo si diluisce il liquido con un egual volume di acqua e si satura con anidride carbonica; se l'operazione è stata condotta

[1] Gazz. Chim. XXIV, I, 116.

bene, una buona parte dell'ossima si separa così senz'altro, mista ad alquanto bicarbonato sodio; si filtra quindi alla pompa e si essica il precipitato in un essiccatore a vuoto. Il filtrato si sottopone a distillazione per eliminare l'alcool e si satura con carbonato potassico secco, procurando che di questo sale ne rimanga indisciolto il meno possibile; in queste condizioni quella parte di ossima che non si era spontaneamente precipitata dalla soluzione alcoolica, si separa in forma cristallina e può esser raccolta per filtrazione. Finalmente si può avere una piccola quantità di ossima estraendo ripetutamente con etere le acque sature di carbonato potassico; quest'ultima operazione però si può anche trascurare.

L'ossima impura ottenuta nel modo ora descritto si purifica rapidamente sottoponendola, quando è ben secca, ad una estrazione con etere in apparecchio Soxhlet. Essendo l'ossima pochissimo solubile nell'etere, si ha ben presto tutto il prodotto allo stato di massa cristallina incolora dell'esatto punto di fusione 128°-129°.

Riduzione della metilgranatoninossima con amalgama di sodio e acido acetico.

Metilgranatilamina.

Gr. 2,50 di ossima si sciolgono in 10 cc. di alcool coll'aiuto di qualche goccia di acido acetico: quando la reazione è debolmente acida si scalda la miscela a b. m. verso 50°, e si aggiungono in piccole porzioni gr. 100 di amalgama di sodio al tre per cento mantenendo sempre, per mezzo di opportune addizioni di acido acetico al 90 $^0/_0$ e di alcool, in uno stato di fluidità e acidità conveniente, la massa. La riduzione si fa completa in 5 ore circa. Si diluisce quindi con poca acqua e si separa il mercurio, che lavasi alcune volte con acqua acidulata. Il liquido alcoolico contenente la maggior parte del prodotto di riduzione, si sottopone a distillazione onde ricuperare l'alcool e si concentra poi a b. m. aggiungendovi anche le acque acide provenienti dal lavamento del mercurio. Si scompone il liquido concentrato con potassa caustica raffreddando completamente e si estrae la base con etere. Il li-

quido etereo, essiccato con potassa recentemente fusa, abbandona per distillazione un olio quasi incoloro, piuttosto denso, ma che non ha tendenza a solidificarsi, il quale è appunto la:

Metilgranatilamina $C_9H_{18}N_2$. — La nuova base bolle alla pressione ordinaria tra 235°-240° con lievissima scomposizione verso la fine dell'operazione; bolle invece inalterata alla pressione di 60 mm. tra 160°-170°. È un liquido denso, privo di colore, di odore basico speciale, poco marcato. Assorbe con avidità l'acido carbonico dell'aria, trasformandosi in breve in una massa cristallina incolora di carbamato; è notevolmente solubile nell'acqua.

Cloridrato. Per neutralizzazione della base con acido cloridrico diluito ed evaporazione della massa a b. m. si ha un residuo cristallizzato ed incoloro di cloridrato, alquanto deliquescente.

Cloroaurato. La soluziono acquosa del cloridrato, dà con cloruro d'oro un abbondante precipitato di cristallini gialli, notevolmente solubili nell'acqua bollento acidulata con acido cloridrico. Per raffreddamento di questa soluzione il sale si separa cristallizzato in aghetti raggruppati a ciuffi, che non contengono acqua di cristallizzazione e fondono con lieve scomposizione a 226°.

Analisi:

I. Gr. 0,3010 di sostanza essiccata nel vuoto su acido solforico, diedero gr. 0,076 di H_2O e gr. 0,1460 di CO_2.

II. Gr. 0,1902 di sostanza diedero gr. 0,0892 di oro metallico per calcinazione.

In cento parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_{18}N_2(HAuCl_4)_2$
	I.	II.	
H	2,8	—	2,4
C	13,2	—	12,9
Au	—	46,9	47,3

Cloroplatinato. Ottiensi nello stesso modo che il cloroaurato. È però molto solubile nell'acqua acidulata con acido cloridrico, an-

che a freddo. Perciò occorre concentrare il liquido onde ottenere la separazione del sale che si deposita in pagliette di colore giallo-oro, che fondono con profonda scomposizione a 260°-261°.

Picrato. Ottiensi trattando la soluzione alcoolica della base con la quantità calcolata di acido picrico (2 mol.) in soluzione pure alcoolica. Separasi in istato oleoso, ma bentosto si solidifica. È pochissimo solubile nell'alcool assoluto, anche a caldo; si scioglie benissimo e cristallizza dall'acqua; per purificarlo, conviene assai adoperare alcool diluito (alcool 7 vol., acqua 3). Il prodotto cristallizza in pagliette leggerissime, di colore giallo-oro, fondenti con scomposizione e svolgimento gassoso a 239°-240.

Analisi:

Gr. 0,1910 di sostanza, essiccata su H_2SO_4, diodero gr. 0,730 di H_2O e gr. 0,2890 di CO_2.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{24}O_{14}N_8$
H	4,3	3,9
C	41,3	41,2

Metilgranatilfeniltiourea, $CS(NH.C_6H_5)(NH.C_9H_{16}N)$. Parti eguali di fenilisotiocianato e di base, sciolti in poco alcool metilico, si mescolano in una piccola bevutina; all'atto della miscela si osserva un notevole svolgimento di calore; dopo qualche ora cominciano a separarsi dei cristallini prismatici compatti, che a poco a poco invadono tutta la massa. Dopo 48 ore si separa per filtrazione la parte cristallizzata e si purifica con tre cristallizzazioni dall'etere acetico, si hanno così dei prismetti compatti, incolori, solubili nell'alcool metilico, insolubili nell'acqua, solubilissimi nell'alcool comune e nell'acetone, fondenti con lievissimo rammollimento a 132°-133°.

Analisi:

Gr. 0,2258 di sostanza, essiccata su H_2SO_4, diedero cc. 25,73 di azoto misurati a 0° e 760 mm. di pressione, pari a gr. 0,03246 di azoto.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{23}SN_3$
N	14,33	14,55

Riduzione della metilgranatoninossima con alcool amilico e sodio.

ψ - metilgranatilamina.

Si sospendono gr. 4 di ossima finamente polverizzata in 50 cc. di alcool amilico anidro e privo di basi, e si porta la miscela all'ebollizione in un apparecchio a ricadere; si aggiungono quindi, a poco a poco dei pezzetti di sodio, impiegando in tutto gr. 7 di metallo. L'operazione dura all'incirca 4 ore; verso la fine occorre aggiungere ancora 20 cc. di alcool amilico, onde eliminare le ultime traccio di sodio libero. Dopo completo raffreddamento della massa si tratta il tutto con acqua acidulata con acido cloridrico e quando si è raggiunta la completa scomposizione dell' amilato, si separa l'alcool amilico con un imbuto a robinetto e lo si lava accuratamente con acido cloridrico diluito. Le soluzioni cloridriche si riuniscono quindi assieme e riduconsi a piccolo volume svaporandole sul bagno-maria. Il residuo si riprende con poca acqua, si scompone con potassa e si distilla a vapore. Il distillato, contenente la base allo stato di soluzione, si neutralizza con acido cloridrico e si evapora completamente a bagno-maria. Rimane come residuo una massa cristallina di cloridrato assai più deliquescente del sale cloridrico della base isomera già descritta; da questo residuo si può finalmente avere l'alcaloide libero per scomposizione con potassa ed estrazione con etere.

La *ψ - metilgranatilamina* è un olio denso, incoloro, di odore alquanto differente da quello della metilgranatilamina; bolle senza alterazione alla temperatura di 232°-236° a pressione ordinaria; è solubile nell'acqua; possiede energica reazione alcalina ed assorbe l'acido carbonico trasformandosi in *carbamato* cristallino che fonde verso 123°.

Cloroaurato. Ottiensi questo sale dalla soluzione del cloridrato in acqua, per aggiunta di cloruro d'oro; è un precipitato cristallino di colore giallo chiaro, molto solubile nell'acqua bollente acidulata con acido cloridrico; per raffreddamento di queste soluzioni si separa in aghetti non contenenti acqua di cristallizzazione; fonde a 231°-232° con lieve scomposizione.

Analisi:

Gr. 0,2746 di sostanza diedero gr. 0, 0710 di H_2O e gr. 0, 1338 di CO_2.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{20}N_2Cl_8Au_2$
H	2,8	2,4
C	13,3	12,9

Cloroplatinato. Ottiensi come il cloroaurato; è molto solubile nell'acqua acidulata con acido cloridrico; separasi per concentrazione in aghetti uniti a fascio; fonde con scomposizione a 265°.

Picrato. Si prepara trattando una soluzione alcoolica della base colla quantità calcolata (2 mol.) di acido picrico sciolto in alcool. È una polvere micrccristallina pochissimo solubile nell'alcool assoluto anche a caldo. Fonde a 239°-240° con forte scomposizione e svolgimento di gas.

Analisi:

Gr. 0,2300 di sostanza essiccata su H_2SO_4, diedero gr. 0,0877 di H_2O e gr. 0,3472 di CO_2.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{24}O_{14}N_8$
H	4,3	3,9
C	41,2	41,2

ψ-Metilgranatilfeniltiourea. Si ottiene in modo identico a quello già descritto parlando della granatilamina; si purifica come il suo isomero, per cristallizzazione dall'etere acetico, in cui è meno so-

lubile; è insolubile nell'acqua. Cristallizza in aghetti leggerissimi incolori fondenti a 176°.

Analisi:

Gr. 0,2230 di sostanza essiccata su acido solforico diedero cc. 25,78 di azoto, misurati a 0° e 760 mm. di pressione, pari a grammi 0,0324.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{22}SN_3$
N	14,55	14,55

Trasformazione della metilgranatilamina nella ψ-metilgranatilamina.

La metilgranatilamina sottoposta a lunga ebollizione con una soluzione di soda caustica al 30 per cento e separata depo 7 ore di trattamento, per distillazione a vapore, non dà più coll'isotiocianato di fenile il prodotto di condensazione fusibile a 132°, ma bensì quello ultimamente descritto.

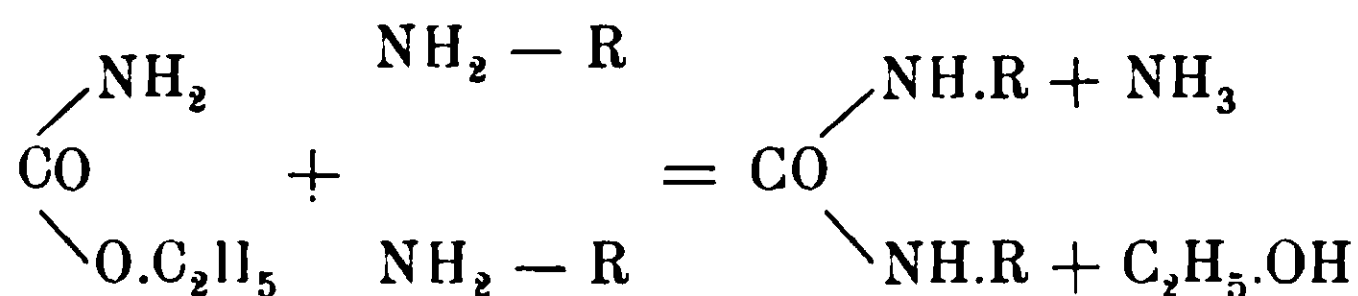
La stessa trasformazione conseguimmo facendo bollire 2 gr. di metilgranatilamina con una soluzione amilica di amilato sodico, (preparata sciogliendo gr. 3 di sodio in gr. 30 di alcool amilico puro) per 12 ore. La base ricuperata nel modo descritto parlando della ψ-metilgranatilamina, si mostrò identica a quest'ultima base, perchè diede una fenilsolfourea fusibile a 176°. La trasformazione era quantitativa giacchè non ci fu possibile riscontrare neppur traccia dell'altra tiourea corrispondente alla forma instabile.

Bologna. Istituto di Chimica generale della R. Università. Agosto 1899.

Azione delle basi organiche sopra l'uretano; nota dei dott. C. MANUELLI ed E. RICCA-ROSELLINI.

(Giunta il 29 agosto 1899)

Nella letteratura chimica sono descritti pochi esempi di azioni di basi organiche sull' uretano. Così Smolka vi fece agire l' anilina e la α-naftilamina (Monat. f. chem. XI-199), Bamberger la guanidina, Skimmir e Ruhemann la fenilidrazina (Soc. 53-552). I diversi autori ottennero le corrispondenti uree bisostituite, e Skimmer e Ruhemann la fenilcarbazide. La reazione avviene quindi nel modo seguente:

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ O.C_2H_5 \end{cases} + \begin{matrix} NH_2 - R \\ NH_2 - R \end{matrix} = CO\begin{cases} NH.R + NH_3 \\ NH.R + C_2H_5.OH \end{cases}$$

Noi abbiamo voluto vedere se questa reazione si poteva generalizzare, e più ancora confrontare tra di loro le diverse basi sul modo di comportarsi rispetto all' uretano. Ricorderemo ancora che oltrechè l' uretano pure l' acetiluretano venne trattato con diverse basi, ma specialmente per confrontare il suo modo di comportarsi con quello dell' etere acetacetico col quale ha grande analogia di costituzione: primi abbiamo i lavori dell' Andreocci, che ottenne con la fenilidrazina il fenil-metil-ossitriazolo (Gazz. chim. 1889, 19, 448); Ostrogovitet con l' urea ottenne la metildiossitriazina (Ann. 228-319; 291 377); nello scorso anno Giorgio Iouny, ed Ernesto Clark, con diverse ammine ottennero le corrispondenti acetiluree. (Chem. soc. 1898 — 361).

Noi nel presente lavoro ci siamo occupati solo di mono, ammine primarie, continueremo lo studio con le ammine secondarie e con la diammina.

Prima abbiamo ripetuto l' esperienza di Smolka con l' anilina. Le altre ammine con le quali abbiamo operato sono le seguenti:

1. m bromo anilina.
2. o. cloro anilina.
3. m. cloro anilina.

4. p. cloro anilina.
5. o. nitro anilina.
6. m. nitro anilina.
7. p. nitro anilina.
8. p. toluidina.
9. Nitro toluidina (NH_2; NO_2; CH_3 1-2-5).
10. Nitro toluidina (NH_2; NO_2; IH_3 1-3-4).
11. La xilidina 1-2-4 ($NH_2 = 1$).
12. La eptilamina normale.

Abbiamo sempre operato nel modo seguente: mescolato l' uretano con la corrispondente ammina in quantità calcolata, abbiamo riscaldato in un piccolo palloncino munito di un tubo ascendente, che funziona da refrigerante. La durata della reazione varia e così pure la temperatura. Abbiamo preso come indizio di quando cominciava e di quando finiva la reazione lo sviluppo di ammoniaca.

Con tutte le basi da noi adoperate ottenemmo le corrispondenti dialchiluree simmetiche; solo fanno eccezione la o-nitranilina e la nitrotoluidina 1,2,5.

Che le dialchiluree da noi preparate siano realmente le simmetriche, ce lo dice il processo di sintesi, e ce lo conferma il fatto, che i termini da noi preparati e che già erano stati ottenuti con altri metodi, sono realmente dialchiluree simmetriche.

Interessante è il comportamento delle 3-nitraniline o. m. p., e delle due nitrotoluidine nelle quali NO^2 sta rispetto al gruppo NH^2 in posizione orto ed in posizione meta.

Per le nitraniline con il derivato orto la reazione assolutamente non avviene; ottenemmo in questo caso acido cianurico, che si ha per condensazione dello stesso uretano per azione del calore. Evidentemente in questo caso è l' influenza del gruppo NO^2 che in posizione orto diminuisce molto il carattere basico della sostanza (V. Meyer ùnd P. Jacobson, "Lerbuch der organischen Chemie ,, II, 216) la quale non è più capace di entrare in reazione.

L' orto-nitroanilina in questa esperienza si riottiene quasi tutta inalterata.

Per i derivati para e meta, nei quali la influenza del gruppo

NO^2 sulla basicità della sostanza si fa meno sentire, la reazione avviene con buon rendimento.

Quanto è detto per le nitro aniline succede pure per le nitro toluidine con le quali non abbiamo avuto reazione alcuna con il derivato 1-2-5; mentre ottenemmo la corrispondente dialchilurea con la nitrotoluidina 1-3-4, benchè anche in questo caso il rendimento sia molto minore che nel derivato metanitro dell' anilina forse per l' influenza del CH^3.

Fenomeno analogo si ha nelle tre cloroaniline. Mentre con la metacloro dopo 3 ore la reazione è quasi completa e si ottiene la corrispondente dialchilurea con rendimento quasi teorico, con la ortocloroanilina anche scaldando per 7 ore, dopo le quali più non si ebbe reazione, si formò la corrispondente urea in quantità non superiore al 30 $^0/_0$ del rendimento teorico. Con la para la reazione avviene solo lentamente e con rendimento di circa il 50 $^0/_0$. Tutte le altre basi danno sempre la corrispondente urea con rendimento quasi teorico.

Avevamo incominciato le nostre esperienze quando H. Vittenet descrisse nel " Bull. de la Soc. chim. de Paris „ di questo anno alcune nuove dialchiluree simmetriche, che noi pure preparavamo col nostro metodo. Egli opera riscaldando le ammine con carbonato di fenile o con $COCl^2$.

Parte sperimentale.

Uretano ed anilina.

Abbiamo ripetuto l' esperienza di Smolka riscaldando per 3 ore alla temperatura di 180°, 5 gr. di anilina con la quantità calcolata di uretano. Per raffreddamento si ha una massa solida biancastra che cristallizza dalla benzina in aghi molto lunghi quasi bianchi fondenti a 234-235°. Per avere il prodotto puro occorrono diverse cristallizzazioni dallo stesso solvente; si presenta allora in aghi bianchi molto lunghi fondenti a 236°. Le proprietà e l'aspetto della sostanza ci hanno fatto ritenere inutile farne l'analisi. La sostanza in esame è difenilurea.

Uretano e metabromoanilina.

Abbiamo scaldato 5 gr. di bromoanilina con 3 di uretano alla temperatura di 220⁰ in un palloncino per circa 3 ore. Dopo completo raffreddamento si ha una massa solida, che staccata, polverizzata e lavata con etero diviene bianca, che fonde verso 260⁰. È poco solubile negli ordinari solventi. Per cristallizzarla serve bene la benzina, dalla quale si separa in piccoli aghi bianchi sericei, riuniti a fiocchetti, che dopo due cristallizzazioni fondono a 262⁰.

La sostanza si forma con rendimento pressochè teorico, alla temperatura indicata. Alla temperatura di 160⁰ la reazione avviene parimenti, ma occorre riscaldare per molto tempo e non si arriva mai ad un rendimento ugualmente buono.

All' analisi :

I. Gr. 0,2089 di sostanza hanno dato gr. 0,2125 di AgBr (metodo Cariùs).

II. Gr. 0,2408 di sostanza hanno dato cc. 15,8 di azoto a 24⁰ ed a 764 mm.

Per cento parti si ha:

	I.	II.	calcolato per $C^{13}H^{10}N^{2}Br^{2}O$
Br	43,27	—	43,24
N	—	7,35	7,56

La sostanza ottenuta è la dimetabromofenilurea, che Vittenet (Bull. 1899-304) ottenne dal carbonato di fenile e metabromoanilina.

Uretano e orto-cloroanilina.

Gr. 5 di o-cloranilina con 2 gr. di uretano in un palloncino munito di uu tubo che funziona da refrigerante, scaldati a 180⁰, cominciano a sviluppare ammoniaca.

Elevata la temperatura a 200⁰, dopo 4 ore di riscaldamento nel

palloncino si ha un liquido scuro e per raffreddamento si separano dei cristallini. Con etere si asporta la parte liquida e rimane indisciolta circa 1 gr. di sostanza bianca fondente a 235°.

Abbiamo ripetuto l' esperienza riscaldando per 7 ore. Trattando come sopra ottenemmo del nuovo prodotto fondente a 235°, ma anche qui il rendimento è scarso, circa il 30 % del prodotto impiegato. Il liquido asportato dall' etere è cloranilina inalterata, come abbiamo costatato distillandola.

La sostanza bianca è insolubile in acqua ed etere, poco solubile in benzina. Solubile in alcool a caldo poco a freddo cristallizza da questo in begli aghi bianchi fondenti a 238°.

All' analisi:

I. Gr. 0,2063 di sostanza hanno dato cc. 17,7 di azoto a 18° ed a 756,60 mm. di pressione.

II. Da gr. 0,2562 di sostanza bruciata su calce ebbi un liquido che fu saturato da cc. 18,3 di nitrato d' argento $\frac{N}{10}$.

Per cento parti si ha:

	I.	II.	calcolato per $C_{13}H_{10}N_2Cl_2O$
N	9,87	—	9,96
Cl	—	25,38	25,26

È quindi certo trattarsi della di-o clorofenilurea simmetrica ottenuta pure da Vittenet (l. c.)

Uretano e m. cloroanilina.

Come per l' ortocloro, abbiamo riscaldato a 200° per 3 ore gr. 5 di cloroanilina e gr. 2 di uretano. Cessato il riscaldamento, già a caldo si ha una massa solida colorata leggermente in violetto. Staccata dal palloncino, lavata con etere, si mantiene colorata ancora in violetto e fondente verso 240°.

È come il derivato con l' o.cloroanilina insolubile in acqua pochissimo solubile in etere e benzina. Solubile in alcool a caldo, poco a freddo, cristallizzata da questo solvente si ha in begli aghi, che pure dopo 2 cristallizzazioni sono ancora leggermente

violacei. Trattando con carbone animale si hanno poi completamente bianchi e fondenti a 243°.

All' analisi :

I. Gr. 0,3935 di prodotto hanno dato gr. 0,3981 di AgCl (metodo Carius).

II. Gr. 0,1889 di prodotto hanno dato 15 cc. di azoto a 14°,5 ed a 767,4 mm. (temp. del barometro 15.).

Per cento parti si ha :

	I.	II.	calcolato per $C_{10}H_{17}N_2Cl_2O$
N	9,47	—	9,96
Cl	—	25,03	25,26

La sostanza ottenuta è la bimetaclorofenilurea simmetrica ottenuta pure da Vittenet (l. c.).

Uretano e p.cloroanilina.

Gr. 5 di cloranilina con 2 di uretano sono stati scaldati a 200° per 6 ore; si è ottenuta una sostanza solida sospesa in un liquido bruno. La parte solida lavata con etere si è presentata anche qui colorata in violetto, colore che è però scomparso dopo due cristallizzazioni dall' alcool dal quale si ottenne in aghi bianchi che a 275° fondono decomponendosi.

Questa sostanza insolubile in H^2O pochissimo solubile in etere, si scioglie in acido acetico ed in alcool.

All' analisi :

Gr. 0,5205 di sostanza hanno dato gr. 0,5265 di AgCl.

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}N_2Cl_2O$
Cl	25,01	25,26

La sostanza è la di p.clorofenilurea simmetrica, preparata da Beilstein e Kurbatow per azione dello iodio sulla soluzione alcoolica del corrispondente derivato della tiourea (Ann. 176-50). Gli

autori dicono che il loro prodotto a 270° volatilizza, decomponendosi in parte, senza fondere.

H. Vittenet (Bull., 1899, 302), dice, a 306-307, fonde sublimando.

Uretano ed o.nitroanilina.

Abbiamo scaldato gr. 15 di o.nitroanilina con gr. 6 di uretano a 220-230° per 4 ore.

Dopo raffreddamento si ha una massa quasi nera che trattata con etere, succede a questa una sostanza giallo-rossa che si separa eliminando il solvente, cristallizzata dall' acqua dopo poche cristallizzazioni si ottiene in piccoli aghi sottili, pieghevoli, che fondono a 70°. Il punto di fusione, l'aspetto, la solubilità, in acqua, etere etc., mi dicono trattarsi di nitroanilina inalterata. La porzione insolubile in etere cristallizza dall'acqua in prismetti che dopo poche cristallizzazioni sono bianchi, e non fondono. All' aria secca sfioriscono.

Abbiamo ripetuto l' esperienza in condizioni diverse, variando temperatura e durata di riscaldamento, ma sempre si ebbero gli stessi risultati.

Abbiamo analizzato il prodotto bianco cristallizzato dall' acqua:

I. Gr. 2,6675 di sostanza scaldati a 120° sino a peso costante hanno perduto di peso gr. 0,5860.

II. Gr. 0,4194 di sostanza secca hanno dato gr. 0,4344 di CO_2 e gr. 0,0936 di H_2O.

III. Gr. 0,4852 di sostanza secca hanno dato gr. 0,5007 di CO_2 e gr. 0,113 di H_2O.

IV. Gr. 0,1113 di sostanza hanno dato cc. 31 di azoto a 14° e 763 mm.

Per cento parti si ha:

	I.	calcolato per $C_3H_3O_3N_3+2H_2O$
H_2O	21,96	21,82

	II.	III.	IV.	calcolato per $C_3H_3N_3O_3$
C	28,25	28,13	—	27,90
H	2,48	2,58	—	2,32
N	—	—	32,83	32,55

Le proprietà della sostanza e le analisi di essa mostrano trattarsi di acido cianurico.

Uretano e m.nitroanilina.

Abbiamo scaldato gr. 10 di metanitroanilina con la corrispondente quantità di uretano alla temperatura di 220° per 3 ore. Dopo raffreddamento si ha nel palloncino una sostanza giallo-sporco abbastanza solubile in alcool e benzina, poco in etere. Dall'alcool cristallizza in cristalli aghiformi leggermente gialli, riuniti a piccoli ciuffi. Ricristallizzata dallo stesso solvente fonde a 235°.

La reazione comincia verso 200° ed a temperatura più bassa non avviene. Il rendimento è quasi teorico.

All'analisi:

I. Gr. 0,1912 di sostanza hanno dato cc. 71,71 di azoto a 26° ed a 762 mm.

II. Gr. 0,2450 di sostanza hanno dato gr. 0,4669 di CO_2 e grammi 0,0830 di H_2O.

Per cento parti si ha:

	I.	II.	calcolato par $C^{13}H^{10}N^4O^5$
N	18,47	—	18,54
C	—	51,91	51,65
H	—	3,75	3,31

La sostanza è la dimetanitrofenilurea descritta da Buchner (Ber. 7, 1235) che la ottenne per azione dell'ossido di piombo sul corrispondente derivato della tiourea:

Da Losanitch (Ber. 16-50) per azione dello iodio sulla solfodimetanitrofenilurea in soluzione alcoolica:

Da Richter (Dissert. 1893) per azione del $COCl^2$ sulla metanitroanilina.

Da Curtius (Jour. für prat. Chemie 160-213) nitrando la difenilurea.

Da Strum e Rodenhausen (Jour. für prat. Chem. 160-227) per azione dell' acqua bollente sulla metanitrobenzoamide.

Pure da Vittenet (Bull. 1899-151) per azione della m.nitroanilina sul carbonato di fenile.

L' aspetto ed il punto di fusione dato dai diversi autori non sono concordanti tra di loro ; i caratteri della nostra sostanza coincidono con quelli delle sostanze descritte da Losanitch e Rodenhausen.

Uretano e paranitroanilina.

Abbiamo scaldato gr. 5 di paranitroanilina con la corrispondente quantità di uretano per 3 ore a 200°. Dopo questo tempo si ha una massa giallo-chiara che è solida già alla temperatura del bagno di paraffina. Staccato il prodotto dal palloncino si presenta di color giallo, ed è pochissimo solubile in acqua, benzina, etere, alcool, un poco più in acido acetico. Le soluzioni in questo solvente nulla depositano a freddo se prima non si distilla buona parte del solvente. La sostanza cristallizza in aghi intrecciati molto splendenti e gialli che fondono a 312° decomponendosi.

All' analisi :

I. Gr. 0,1128 di sostanza hanno dato 17,7 cc. di azoto a 12° e 763,80 mm.

II. Gr. 0,1747 di sostanza hanno dato gr. 0,3289 di CO^2 e grammi 0,0602 di H^2O.

Per cento parti si ha :

	I.	II.	calcolato per $C_{13}H_{10}N_2O(NO_2)_2$
N	18,72	—	18,54
C	—	51,48	51,65
H	—	3,81	3,31

La sostanza descritta è la di p.nitrofenilurea simmetrica ottenuta pure da Vittenet (Bull. 1899, 150, 151).

Uretano p.toluidina.

Abbiamo scaldato gr. 10 di toluidina para con gr. 4 di uretano. Verso 180° comincia lo sviluppo di ammoniaca. Abbiamo mantenuto per 3 ore la temperatura a 190-200°. Si ha così una massa scura che staccata dal palloncino e lavata con etere si presenta in cristallini bianchi fondenti verso 255°. La sostanza è solubile in acqua, poco solubile in etere e benzina. Si scioglie bene a caldo in alcool dal quale si separa per raffreddamento in sottilissimi aghi bianchi che fondono a 260°.

Il rendimento è pressochè teorico.

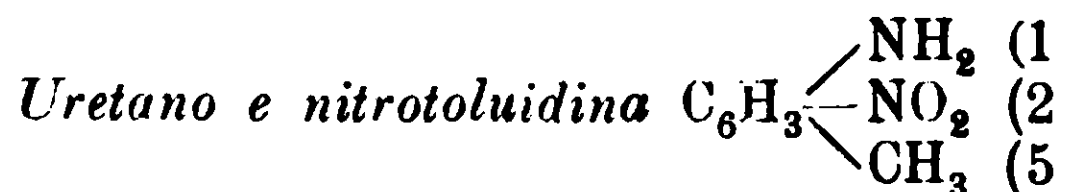
All' analisi:

Gr. 0,1582 di sostanza hanno dato 16,4 cc. di azoto a 17° ed alla pressione di 746,50 mm.

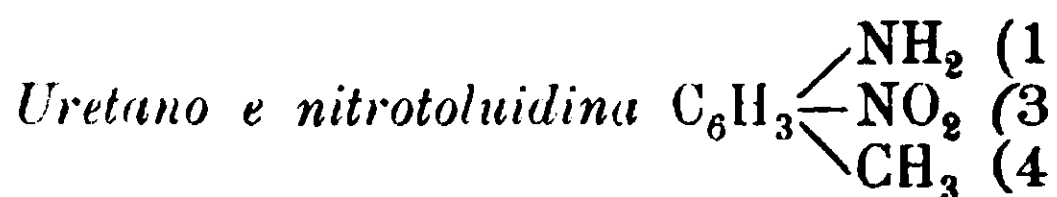
Da cui si calcola per cento parti:

		calcolato per $C_{15}H_{16}N_2O_1$
N	11,81	11,66

La sostanza ottenuta è la di p.tolilurea già preparata da Sell (A. 126-161) per azione dell' ossido di mercurio sulla ditolilurea, da Richter (Ber. 9, 710) per azioni del cloruro di carbonile sulla soluzione cloroformica di p.toluidina. Il punto di fusione da noi trovato coincide con quello del prodotto ottenuto da Richter, 263°.

Uretano e nitrotoluidina $C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1 \\ NO_2 & (2 \\ CH_3 & (5 \end{cases}$

Abbiamo scaldato il miscuglio di 5 gr. di nitrotoluidina con 3 di uretano per 7 ore a 200-220°. Si ottiene un liquido bruno quasi nero che trattato con etere lascia di insolubile una polvere nera carboniosa. Evaporando l' etere si ha un residuo giallo che cristallizzato dall' acqua fonde a 108°. Il punto di fusione, l' aspetto della sostanza, il comportamento coi solventi non lasciano dubbio alcuno sulla sua natura: è nitrotoluidina inalterata. Riot-

tenemmo di prodotto cristallizzato gr. 3,5; nessun altro prodotto siamo riusciti a separare dalla reazione.

Uretano e nitrotoluidina $C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1\\ NO_2 & (3\\ CH_3 & (4\end{cases}$

Il miscuglio di 5 gr. di nitrotoluidina e di 2 gr. di uretano abbiamo riscaldato per circa 7 ore a 210-220°. La reazione avviene molto lenta, come ce lo indica il lento sviluppo di ammoniaca che cessa solo dopo 7 ore di riscaldamento. Si ottiene così un prodotto quasi nero. Trattando con alcool rimane indisciolta una polvere nera carboniosa. Da questo solvente si separa un prodotto in ammassi tondeggianti di colore giallo scuro. Concentrando le acque madri si riottiene piccola quantità di nitrotoluidina inalterato. Dall' alcool la sostanza si separa in successive cristallizzazioni con aspetto di raso, e con punto di fusione vario. Prima 247° poi 244°, per purificarla abbiamo adoperato l' acido acetico. Dalla soluzione acetica, satura a caldo, diluita con poca acqua per raffreddamento si separa in sottili aghetti giallo-paglierino fondenti a 245°. La poca quantità di sostanza a nostra disposizione non ci permise di ricristallizzarla diverso volte per poter essere certi della sua purezza.

La sostanza è poco solubile in etere e benzina, solubile abbastanza a caldo in alcool ed acido acetico concentrato.

All' analisi:

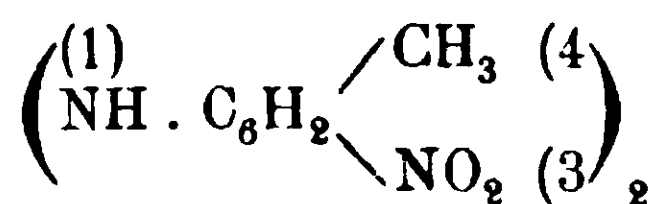
I. Gr. 0,2520 di sostanza hanno dato gr. 0,5112 di CO_2 e grammi 0,1036 di H_2O.

II. Gr. 0,2139 di sostanza hanno dato 31 cc. di azoto a 15° ed a 744,55 mm. (temperatura del barometro 16°).

Per cento parti si ha:

	I.	II.	calcolato per $C_{12}H_{11}N_6O_5$
H	4,57	—	4,24
C	55,32	—	54,24
N	—	16,56	16,96

La sostanza da noi preparata è la di nitrotoluilurea

$$\left(\overset{(1)}{NH} . C_6H_2\begin{matrix} / CH_3 \ (4 \\ \backslash NO_2 \ (3 \end{matrix}\right)_2$$

che Vittenet ottenne fondente a 251-252° (Bull. 1899, 662).

Uretano e xilidina $C_6H_3\begin{matrix} / NH_2 \ (1 \\ - CH_3 \ (2 \\ \backslash CH_3 \ (4 \end{matrix}$

Scaldando 5 gr. di xilidina con la corrispondente quantità di uretano a 200-210°, dopo 4 ore di riscaldamento cessa lo sviluppo di ammoniaca e il prodotto della reazione alla temp. del bagno è solido, bianco, poco solubile in etere ed in benzina. Cristallizza dall' alcool (nel quale pure poco si scioglie) in leggieri aghi bianchi che fondono a 262°. Il punto di fusione e le proprietà corrispondono con quelle date da Genz per la di *xililurea* da lui preparata per azione della xilidina sull' urea (Ber. 3-226). Che si tratti di questa sostanza venne confermato dall' analisi:

Gr. 0,1805 di sostanza hanno dato 16,5 cc. di azoto a 17° ed a 758,25 mm.

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{20}N_2O$
N	10,58	10,44

Uretano ed eptilamina normale.

Scaldando a ricadere 10 gr. di eptilamina con 4 gr. di uretano si ha un lento sviluppo di ammoniaca che cessa dopo 7 ore circa per raffreddamento: si ottiene massa bianca, di consistenza come sapone, che lavata con poco etere, nel quale un po' si scioglie, fonde a 62°: è solubile in alcool e benzina, insolubile in acqua.

Da soluzioni alcooliche piuttosto concentrate si separa abbondantemente in piccoli aghi appiattiti bianchi che fondono, dopo parecchie cristallizzazioni, a 91°.

All'analisi:

I. Gr. 0,4245 di prodotto hanno dato gr. 0,4850 di acqua e grammi 1,0998 di CO_2.

II. Gr. 0,2302 di sostanza hanno dato 21,2 cc. di azoto a 18,5° ed a 760,25.

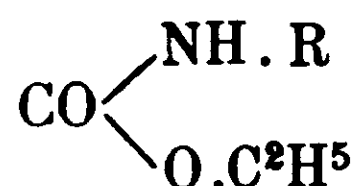
Per cento si ha:

	I.	II.	calcolato per $C_{15}H_{32}N_2O$
H	12,69	—	12,50
C	70,65	—	70,71
N	—	10,67	10,93

La sostanza ottenuta è la dioptilurea

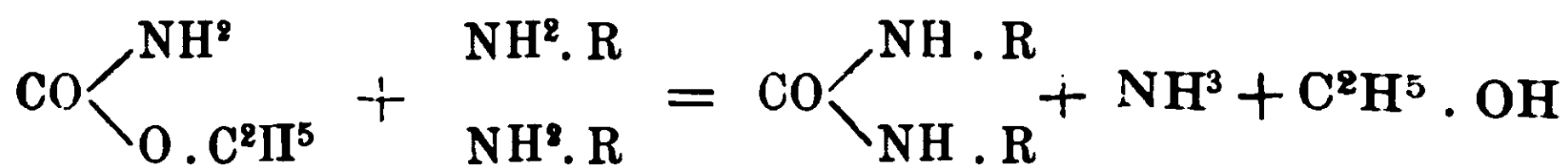
$$CO\begin{cases} NH.C_7H_{15} \\ NH.C_7H_{15} \end{cases}$$

Azione delle ammine primarie sopra gli uretani

$$CO\begin{cases} NH.R \\ O.C^2H^5 \end{cases}$$

Nota di C. MANUELLI ed E. COMANDUCCI.

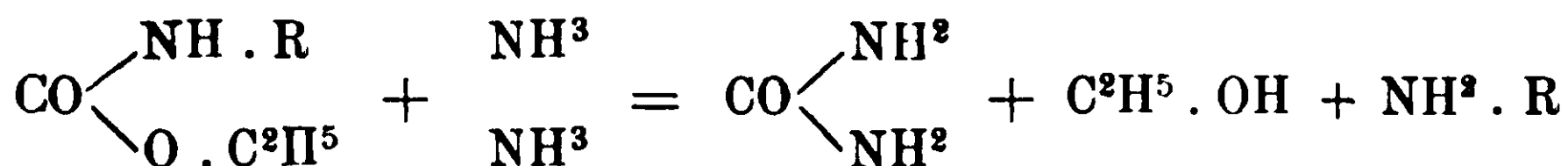
(*Giunta il 29 agosto 1899*).

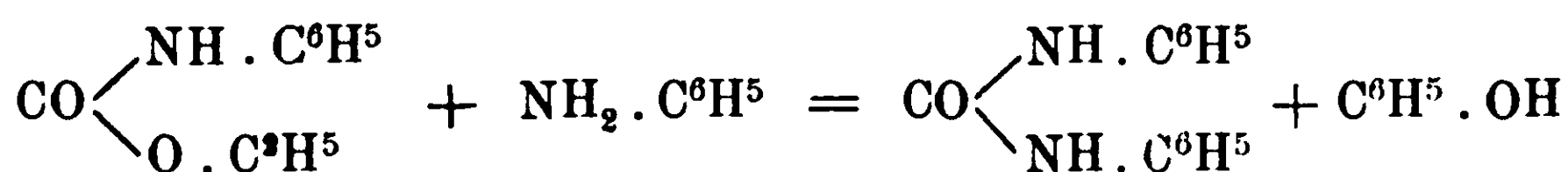
Le ammine primarie reagiscono a caldo con l'uretano, formando nree bisostituite simmetriche. La reazione avviene con eliminazione di alcool e di ammoniaca secondo lo schema seguente:

$$CO\begin{cases} NH^2 \\ O.C^2H^5 \end{cases} + \begin{matrix} NH^2.R \\ NH^2.R \end{matrix} = CO\begin{cases} NH.R \\ NH.R \end{cases} + NH^3 + C^2H^5.OH$$

Abbiamo creduto interessante studiare l'azione delle ammine primarie sugli uretani $CO\begin{cases} NH.R \\ O.C^2H^5 \end{cases}$ per vedere come si comporta

il gruppo —NH . R nella reazione, ritenendo per certo che l' ammina avrebbe reagito sull' altra parte della molecola sostituendo l' $—O.C^2H^5$ con il gruppo —NH . R' dell'ammina.

Sugli uretani sostituiti nell'azoto l'ammoniaca reagisce a caldo decomponendoli con formazione di urea, di alcool e dell' ammioa corrispondente:

$$CO\langle^{NH.R}_{O.C^2H^5} + {NH^3 \atop NH^3} = CO\langle^{NH^2}_{NH^2} + C^2H^5.OH + NH^2.R$$

Sul feniluretano Wiln e Wischin fecero reagire l'anilina (Ann. 147, p. 160) ed ottennero la difenilurea simmetrica. Gli autori operarono a 160° scaldando per qualche ora. In questa reazione si ha solo eliminazione di alcool

$$CO\langle^{NH.C^6H^5}_{O.C^2H^5} + NH_2.C^6H^5 = CO\langle^{NH.C^6H^5}_{NH.C^6H^5} + C^6H^5.OH$$

Noi abbiamo operato con feniluretano e con alliluretano.

L'alliluretano non era descritto nella letteratura chimica e venne da noi preparato.

Su quest'uretano abbiamo fatto reagire diverse ammine, scaldando a ricadere per quelle che bollono a temperatura non molto elevata, e scaldando a temperature varie, tra 180° e 230°, per le altre.

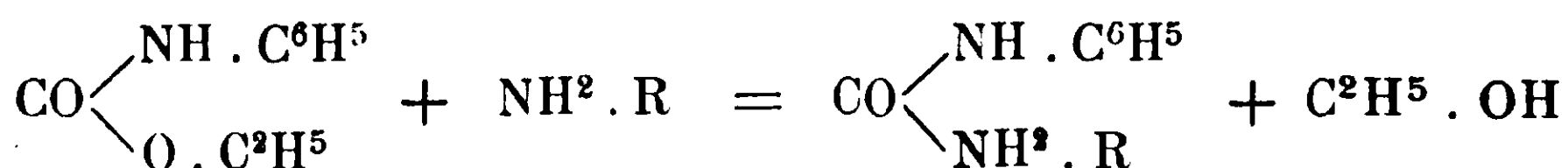
Col feniluretano abbiamo fatto reagire:

1.° L'anilina, ripetendo l'esperienza di Wiln e Wischin;
2.° La p. cloroanilina;
3.° La m. bromoanilina;
4.° La o. nitroanilina;
5.° La m. nitroanilina;
6.° La p. toluidina;
7.° La xilidina [NH^2(1), CH^3(2), CH^3(4)];
8.° La α-naftilamina;
9.° La piperidina;
10.° L'amilammina.

Con l'alliluretano abbiamo fatto reagire:

1.° L'anilina;
2.° L'eptilammina.

Nelle esperienze fatte con il feniluretano si ottennero sempre le rispettive feniluree α-β. Il gruppo $-NH.C^6H^5$ del feniluretano rimane e l'ammina reagisce con il solo gruppo $-O.C^2H^5$, sostituendovisi con eliminazione di alcool.

$$CO\begin{cases}NH.C^6H^5\\O.C^2H^5\end{cases} + NH^2.R = CO\begin{cases}NH.C^6H^5\\NH^2.R\end{cases} + C^2H^5.OH$$

La durata dell'esperienza varia a seconda dei casi, per avere un buon rendimento. Così, mentre, per quasi tutte le ammino aromatiche, il rendimento è quasi teorico dopo poche ore, per l'unica ammina grassa da noi adoperata, è necessario prolungare l'esperienza per quasi due giorni. È bensì vero che per l'amilammina scaldando a ricadere non si arriva a temperatura molto alta, ma tentata la reazione a 180-200° in tubo chiuso, non si ebbero che resine.

Con le nitroaniline la reazione avviene con scarso rendimento, e per quanto abbiamo tentato di modificare le condizioni di temperatura, e di durata del riscaldamento, non siamo riusciti ad avere rendimento maggiore. Fatto questo certamente dovuto alla debole basicità di questi prodotti per la presenza del gruppo NO^2 nella molecola.

Con l'alliluretano, la reazione va in modo diverso che col feniluretano, e nelle due esperienze da noi fatte ottenemmo difenilurea e dietilurea; in entrambi cioè il gruppo $-NH.C^5H^9$ dell' alliluretano venne sostituito dal residuo $-NH.R$ dell' ammina adoperata.

Conchiudendo diremo che dalle nostre esperienze si può dedurre, che il feniluretano reagendo con ammine primarie forma le corrispondenti feniluree.

L'alliluretano si comporta diversamente, cioè anche il gruppo NHR dell'uretano e sostituito dall'NHR' dell'ammina. Continuando queste ricerche ci proponiamo di vedere se questo modo di comportarsi è comune ad altri uretani, sostituiti nell'azoto con radicali grassi.

I. — Feniluretano.

1.° *Feniluretano ed anilina.*

Prima di tutto abbiamo voluto ripetere l'esperienza di Wiln e Wischin (Ann. 147 pag. 160) scaldando per poche ore a 160° in un palloncino 10 gr. di anilina con la quantità equimolecolare di feniluretano. Il prodotto della reazione è biancastro, solido, poco solubile in benzina, solubile in alcool; tanto dalla benzina che dall'alcool cristallizza in begli aghi lunghi che divengono bianchi solo dopo ripetute cristallizzazioni; fondono allora a 235°. Il punto di fusione, l'aspetto, le proprietà della sostanza ci dicono che realmente si tratta di difenilurea.

2.° *Feniluretano e p. cloroanilina.*

In un palloncino, che porta per mezzo di un tappo un tubo di vetro ascendente, abbiamo riscaldato per 3 ore a 210-215°, il miscuglio di 5 gr. di feniluretano con altri 5 gr. di p. cloroanilina (leggero eccesso). Tirato fuori il palloncino dal bagno di paraffina, nel raffreddarsi il prodotto della reazione solidifica in una massa bianca, lucente, composta di lunghi cristalli aghiformi solubili in alcool, cloroformio, etere acetico.

Per cristallizzare il prodotto serve bene l'alcool dal quale si ottengono dei fiocchetti di cristallini bianchi aghiformi fondenti a 238 gradi.

Il punto di fusione, il comportamento con i solventi, coincidono con quelli descritti da Goldschmidt e Bardach (Ber. 25 — 1366)

per la fenil p. clorofenilurea da loro preparata decomponendo con acido solforico la diazo p. cloro fenil p. toluol benzilurea. Che realmente si tratti di questa sostanza lo mostra la determinazione di cloro.

Gr. 0,3789 di sostanza decomposti con la calce consumarono cc. 14,7 di $AgNO^3$ N/10.

Si calcola per cento:

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{11}ClN^2O$
N	14,10	14,40

3.° *Feniluretano e m. bromanilina.*

Come abbiamo fatto per la cloranilina; abbiamo mescolati gr. 7 di bromanilina con gr. 6 di feniluretano e riscaldato il tutto a 220-230° per 7 ore circa.

Estratto il palloncino dal bagno di paraffina dopo poco il contenuto, ancora liquido, si è rappreso in una massa gialla grigiastra di cristalli aghiformi quasi insolubili in etere, in acqua, in benzina; abbastanza solubili in alcool caldo e poco a freddo. Da questo solvente cristallizzano degli aghi bianchi sottili che fondono a 235-236°.

Il rendimento è pressochè teorico.

Analisi:

I. Gr. 0,1618 di sostanza hanno dato 13° di N alla temp. di 18° e press. di 760,8 mm.

II. Gr. 0,3196 di sostanza decomposta con calce hanno consumato 10,8 cc. di $AgNO^3$ N/10.

Calcolando per cento si ha:

	trovato		calcolato per $C^{13}H^{11}BrN^2O$
	I.	II.	
N	9,43	—	9,48
Br	—	27,12	27,49

La sostanza da noi preparata è la fenil m . bromofenilurea.

4.° *Feniluretano ed o . nitroanilina.*

Il miscuglio di 5 gr. di feniluretano e 5 gr. di o . nitranilina venne riscaldato per 3 ore a 220-230°. Si ottenne una massa giallo-scura. Solubile solo in parte in etere che si colora in giallo. Esaurita con questo solvente per esportare tutta la parte in esso solubile rimase un residuo bruno che cristallizzò dall'acqua, dall'alcool in lunghi aghi i quali dopo diverse cristallizzazioni sono di colore marrone chiaro e fondono a 231-233°. Il rendimento è piccolo e non supera il 30 %.

Gr. 0,2785 di sostanza hanno dato 39 cc. di N alla temp. di 22° ed alla press. di 759,40 (temp. del barometro 19°).

Calcolando per cento si ha:

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{11}N^{3}O^{3}$
N	15,94	16,34

La sostanza da noi ottenuta è la fenil o . nitrofenilurea. Dall'etere per eliminazione del solvente si è ottenuto un residuo giallo che cristallizza dall'acqua in aghi gialli fondenti a 71°. È questa o . nitranilina inalterata e pesa gr. 1,7.

Non siamo riusciti a separare altri prodotti cristallizzati.

5.° *Feniluretano e m . nitranilina.*

Il miscuglio di 10 gr. di feniluretano con altrettanti di m . nitranilina abbiamo riscaldato circa 4 ore a 220-230°. Per raffreddamento si ottenne una massa giallo-scura disseminata di cristalli aghiformi. Trattato il prodotto prima con benzina e poi con etere rimane insolubile un residuo giallo-chiaro, che si scioglie molto facilmente in alcool. Dall'alcool diluito cristallizza in sottilissimi

aghi, giallo-paglierini che fondono a 197-198°. L'aspetto, il punto di fusione, il comportamento con i solventi corrispondono a quelli della fenil m . nitro fenilurea preparata da Brüchner (Ber. **7 - 1236)** per azione dell'ossido di piombo sul corrispondente derivato della tiourea, da Luickert (Jour. f. pr. Ch. [2] 41 - 322) per azione della fenilcarbonimide sulla m . nitranilina e da Goldschmidt e **Molinari** (Ber. 21 - 2573).

L'analisi conferma l'identità.

Gr. 0,1687 di sostanza hanno dato 23,7 cc. di N alla temp. di 18° e alla press. di 760mm.

Per cento si ha:

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{11}N^3O^3$
N	16,28	16,34

6.° *Feniluretano e p . toluidina.*

Abbiamo scaldato il miscuglio di p . toluidina e di feniluretano a 180-185° per 3 ore. Per raffreddamento si ha nel palloncino una massa biancastra poco solubile in etere col quale la lavammo. Dall'alcool si hanno dei cristallini bianchi, lucenti, molto lunghi che fondono a 259-260°. La sostanza è solubile bene a caldo, poco a freddo in benzina, in etere acetico ed in alcool.

Analisi:

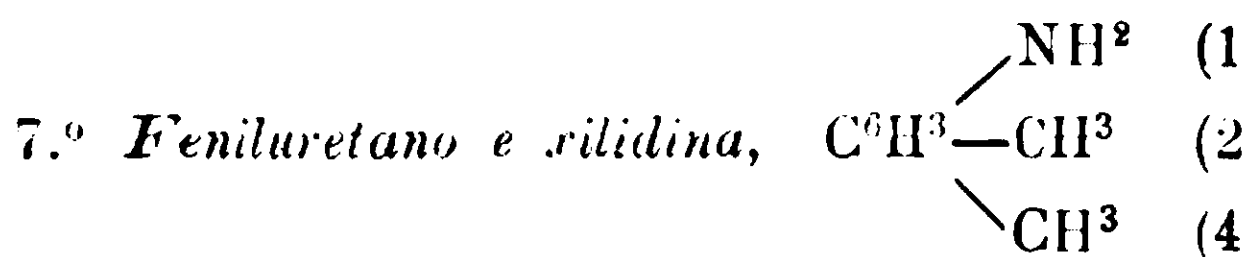
I. Gr. 0,2783 di prodotto danno gr. 0,1534 di H^2O e gr. 0,7677 di CO^2.

II. Gr. 0,1719 di prodotto danno cc. 16,5 di N a 13°,5 ed alla press. di 766,45mm (temp. del barometro 16°).

Si ha per cento:

	trovato		calcolato per $C^{14}H^{14}N^2O$
	I.	II.	
H	6,12	—	6,19
C	74,25	—	74,33
N	—	12,64	12,38

La sostanza è la fenil p . toluidinurea.

7.° *Feniluretano e xilidina*, $C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1 \\ CH^3 & (2 \\ CH^3 & (4 \end{cases}$

Abbiamo mescolati gr. 10 di feniluretano e gr. 8 di m . xilidina alla temperatura ordinaria; mentre il feniluretano si scioglie nella xilidina si ha un abbassamento di temperatura. Scaldammo il miscuglio a 190-200° per 3 ore. Terminato il riscaldamento, il contenuto del palloncino si rapprende in una massa giallastra molto dura uniforme, pochissimo solubile in etere ed acqua ; solubile in acido acetico. In benzina ed alcool si scioglie bene a caldo , pochissimo a freddo. Staccato il prodotto della reazione dal palloncino, polverizzato e lavato con etere, si ottiene quasi bianco. Cristallizzando dall'alcool si ottengono dei minutissimi cristallini aghiformi, bianchi, lucenti che dopo diverse cristallizzazioni fondono a 242-243°.

Analisi :

I. Gr. 0,1514 di sostanza hanno dato gr. 0,0899 di H^2O e grammi 0,4157 di CO^2.

II. Gr. 0,1328 di sostanza hanno dato 12,7 cc. di N. alla temperatura di 12°,5 e press. 754,35^{mm} (temp. del barom. 14°,5).

Per cento si ha :

	trovato		calcolato per $C^{15}H^{16}N^2O$
	I.	II.	
H	6,60	—	6,66
C	74,89	—	75,00
N	—	11,59	11,66

La sostanza ottenuta è la fenil m . xilidinurea.

8.° *Feniluretano ed α - naftilamina.*

Il miscuglio di 10 gr. di naftilamina e 10 gr. di feniluretano abbiamo scaldato per 3 ore a 220-230°. Dopo completo raffreddamento si solidifica in una massa scura pochissimo solubile in acqua e cloroformio, abbastanza solubile a caldo in alcool e benzina, poco solubile a freddo. Abbiamo adoperato l'alcool per la cristallizzazione. Si separa da questo solvente in finissimi aghi bianchi, setacei che dopo poche cristallizzazioni anneriscono verso 274° e fondono a 277-278°. Il rendimento è molto buono.

Analisi:

I. Gr. 0,1546 di sostanza hanno dato gr. 0,0790 di H^2O e gr. 0,4394 di CO^2.

II. Gr. 0,1637 di sostanza hanno dato 14,7 cc. di N a 16° ed alla press. di 760,21^{mm}.

Calcolando per cento si ha:

	trovato		calcolato per $C^{17}H^{14}N^2O$
	I.	II.	
H	5,68	—	5,34
C	77,52	—	77,86
N	—	10,51	10,64

La sostanza ottenuta da noi è dunque la fenil-α-naftilurea.

9.° *Feniluretano e piperidina.*

Il miscuglio di 12 gr. di feniluretano e 6 gr. di piperidina riscaldammo a ricadere. Appena si riscalda il feniluretano si scioglie nella piperidina, e dopo 8 ore di riscaldamento, raffreddando non tutta la massa solidifica. Continuato il riscaldamento per altre otto ore per raffreddamento tutto il prodotto della reazione si rapprende in una massa leggermente gialla, che abbiamo lavata prima con acqua e poi con poco etere.

A freddo è poco solubile in benzina ed acido acetico dove si scioglie facilmente a caldo. Dall' alcool, nel quale è solubilissima a caldo e poco solubile a freddo, si separa in piccoli prismi allungati, riuniti a ciuffetti, che fondono a 158–169°. L'aspetto della sostanza, il punto di fusione, il comportamento con i solventi ci dicono trattarsi realmente di fenilpiperidinurea, già descritta da Gerhardt (Ber. 17 - 3040) per azione della piperidina sulla fenilcarbonimide e da Wallach e Lehmann (Ann. 237-250) per azione dell'anilina sul cloruro dell'acido piperidincarbonica.

Analisi:

Gr. 0,2279 di prodotto hanno dato 34,4 cc. di N a 16° ed alla pressione di 760^{mm}.

trovato	calcolato per $C^{12}H^{16}N^{2}O$
13,51	13,73

10.° *Feniluretano ed amilammina normale.*

Abbiamo scaldato a ricadere 10 gr. di feniluretano con la quantità equimolecolare di amilammina normale. Dopo 8 ore di riscaldamento il contenuto del palloncino rimane liquido limpido. Continuato lo scaldamento per altre 8 ore, dopo le quali non accennando il prodotto della reazione a solidificare, lo abbiamo distillato frazionatamente per scacciare l'eccesso di amilammina. Il termometro si è fermato realmente verso 90-95°, ed abbiamo raccolto circa 2 gr di liquido che abbiamo riconosciuto essere amilammina inalterata. Dopo il termometro sale rapidamente, arrivato a 200° abbiamo sospeso di scaldare perchè il prodotto accennava a decomporsi. Raffreddando si ottenne una massa di colore rosso-scuro che lavata con poco etere lasciò separare una polvere cristallina quasi bianca, la quale un po' si scioglie in questo solvente, pochissimo in benzina ed acido acetico. Si scioglie abbastanza bene nell'etere acetico a caldo. Neil' alcool è solubilissima e cristallizza da alcool diluito in prismi sottili che si fanno bianchi solo dopo numerose cristallizzazioni e fondono a 238°.

Analisi :

Gr. 0,3427 di sostanza hanno dato gr. 0,2640 di H^2O e grammi 0,8758 di CO^2.

Per cento si ha :

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{18}N^2O$
H	8,56	8,73
C	69,69	69,90

La sostanza ottenuta è la fenilamilurea.

II. — Alliluretano.

Preparazione dell'alliluretano.

Seguendo il metodo adoperato per la preparazione di altri uretani abbiamo sciolti 50 gr. di allilammina in circa $^1/_2$ litro di etere anidro, unito il pallone con refrigerante a ricadere, abbiamo aggiunto a piccole porzioni per volta 47 gr. di etere clorocarbonico. La reazione è violenta e benchè si raffreddi con acqua il liquido entra in ebollizione ad ogni nuova aggiunta di etere clorocarbonico.

Terminata la reazione lasciammo a sè per 8 ore e poi con imbuto a rubinetto separammo una parte oleosa più pesante che contiene il cloridrato di allilamina.

Dalla soluzione eterea, scacciato il solvente, rimase un liquido incoloro che venne distillato frazionatamente.

La massima parte di prodotto distilla a 191-192°. Questa porzione ridistillata bolle a 194°,5 alla pressione di 757,27 ^{mm} (barometro ridotto a 0°). La colonna del termometro è tutta nei vapori. Dal liquido incoloro ottenuto abbiamo determinata la densità a 0° con un piccolo picnometro Ostwald.

Peso dell'acqua	gr.	4,6928
„ della sostanza	„	4,7141

La densità è uguale ad 1,004.

Analisi:

Gr. 0,2523 di sostanza hanno dato gr. 0,1891 di H^2O e gr. 0,5161 di CO^2.

Calcolato per cento si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^{11}NO^2$
H	8,32	8,52
C	55,78	55,81

1.° *Alliluretano ed anilina.*

Abbiamo scaldato a ricadere 9 gr. d'alliluretano con 6 gr. di anilina. Dopo otto ore il contenuto del palloncino è ancora liquido; abbiamo riscaldato sino a 48 ore, dopo di che non accennando il prodotto a solidificare anche per raffreddamento, lo distillammo frazionatamente.

Buona parte del liquido passa tra 184-187° e quèsta porzione raffreddata solidifica formando una massa di aghi bianchi quasi insolubili in etere. Lavammo con questo solvente ed il prodotto lavato cristallizzammo dall'alcool, si ha così in aghi leggermente colorati che fondono dopo poche cristallizzazioni a 235°.

L'aspetto ed il punto di fusione ci dissero trattarsi di difenilurea, cosa che ci venne confermata dall'analisi:

Gr. 0,2690 di sostanza hanno dato gr. 0,1338 di H^2O e gr. 0,7242 di CO^2.

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{12}N^2O$
H	5,53	5,66
C	73,42	73,58

2.° *Alliluretano ed eptilammina.*

Gr. 8 di alliluretano vennero scaldati a ricadere con 7 gr. di

eptilammina per 10 ore. Dopo completo raffreddamento una parte del prodotto solidifica. Continuammo a scaldare per altre 6 ore, e dopo raffreddamento il tutto si trasforma in una massa solida gialliccia, solubile in benzina. Solubilissima a caldo in alcool, meno a freddo. Da soluzioni concentrate in questo solvente si separa in minutissimi aghi diversamente uniti e che, dopo due cristallizzazioni, sono bianchi e fondono a 91°.

È questo prodotto identico alla dieptilurea simmetrica ottenuta da uno di noi e Ricca (Vedi memoria precedente) per azione dell'eptillamina sull'uretano.

Gr. 0,1586 di sostanza hanno dato gr. 0,1754 di H^2O e gr. 0,4077 di CO^2.

Per cento si ha:

	trovato	calcolato per $C^{15}H^{32}N^2O$
H	12,29	15,50
C	70,10	70,31

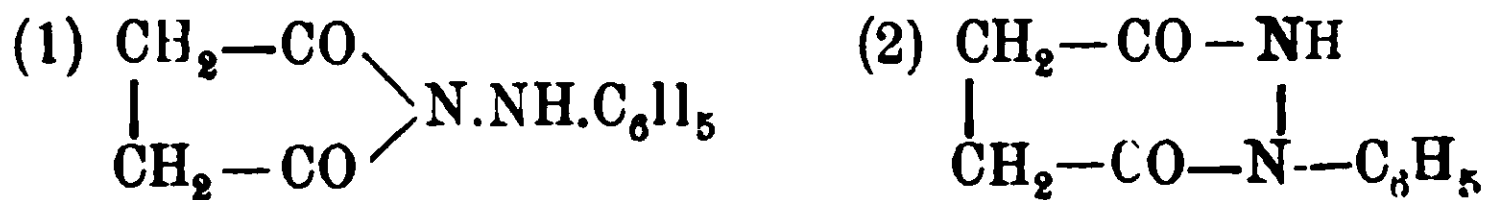
Roma. Istituto chimico della R. Università. Luglio 1899.

Azione della fenilidrazina sopra gli acidi tricarballilico e citrico;

nota di C. MANUELLI ed E. DE RIGHI.

(Giunta il 29 agosto 1899).

La fenilidrazina forma con gli acidi bicarbossilici, oltre i sali, le fenilidrazidi pure prodotti di condensazione che sono derivati del pirrolo, della piridina etc. Così con l'acido succinico, oltre i sali e le fenilidrazidi forma i due composti:

$$(1)\ \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>N.NH.C_6H_5 \qquad (2)\ \begin{matrix} CH_2-CO-NH \\ |\qquad\qquad | \\ CH_2-CO-N-C_6H_5 \end{matrix}$$

Composti analoghi forma con l'acido malonico, etc.

(1) J. f. pr. Ch. [2] 35, 293.

(2) Berichte 25, 2751; 26, 675.

Noi abbiamo voluto studiare l'azione de'la fenilidrazina su acidi tricarbossilici, nei quali i carbossili sono tra di loro in posizione tale da poter dare prodotti di condensazione a nucleo chiuso. Gli acidi da noi studiati sono il tricarballilico ed il citrico; abbiamo con questi ottenuti due prodotti, nei quali uno dei due carbossili si è trasformato nel gruppo fenilidrazidico, gli altri due si sono condensati con una seconda molecola di fenilidrazina, con eliminazione di due molecole di acqua e formazione di un anello pirrolico.

Abbiamo pure tentata la reazione con l'acido aconitico, ma con questo, forse a causa del doppio legame, si hanno prodotti molto più complessi, sui quali ritorneremo in seguito.

Dei due acidi tricarballilico e citrico sono nella letteratura descritti, del primo una monofenilidrazide preparata da Emery (Ber. 24, 599); del secondo un citrato bifenilidrazinico preparato da De Vries (Ber. 28, 2612). Dell'acido tricarballilico abbiamo pure preparato il sale analogo al sale di De Vries; dell'uno e dell'altro acido non ci riescì ottenere sali mono e trifenilidrazinici. Dal sale di De Vries con l'acido solforico abbiamo ottenuto l'acido p.fenilidrazinsulfonico.

Dell'acido citrico abbiamo voluto preparare la monofenilidrazide, col metodo seguito da Emery, per quella dell'acido tricarballilico, cioè operando sull'anidride in soluzione eterea, ma non potendosi coi metodi ora noti preparare l'anidride citrica abbiamo operato sul suo derivato acetilico e da questo abbiamo realmente ottenuto un prodotto oleoso che deve essere la monofenilidrazide, ma che male prestandosi ad essere purificato non abbiamo analizzato: questo prodotto facilmente si trasforma nella corrispondente trifenilidrazide della quale preparammo pure il triacetilderivato; notevole è il fatto che pure operando con una sola molecola di fenilidrazina si forma la trifenilidrazide. I due prodotti di condensazione dei quali abbiamo parlato, si ottengono scaldando a 100° la fenilidrazina (2 mol.) con l'acido.

Abbiamo detto che i due prodotti contengono un gruppo fenilidrazidico e difatti danno le reazioni caratteristiche delle fenilidrazidi; colorazione rossa con acido solforico e cloruro ferrico, reazione del Bülow (Ann. ch. ph. 276, 195); separazione di fenilidrazina con barite al 10 %, reazione di Fischer e Passemore

(Ber. 22, 2728). Gli altri due carbossidi si sono condensati con una molecola di fenilidrazina, eliminandone 2 di acqua. Sono quindi pel prodotto ottenuto dall'acido tricarballilico possibili le seguenti 5 formule di struttura:

I.

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . NH . NH . C_6H_5 \\ | \\ CH - CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad N-NH . C_6H_5 \\ CH_2-CO \diagup \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l} CH_2-CO . NH . NH . C_6H_5 \\ | \\ CH-CO-NH \\ | \qquad\qquad\;\; | \\ CH_2 . CO-N . C_6H_5 \end{array}$$

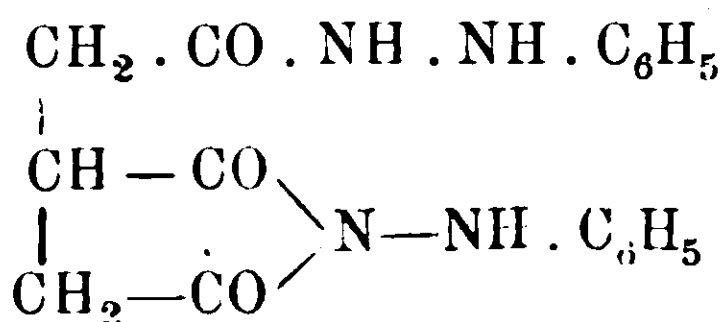
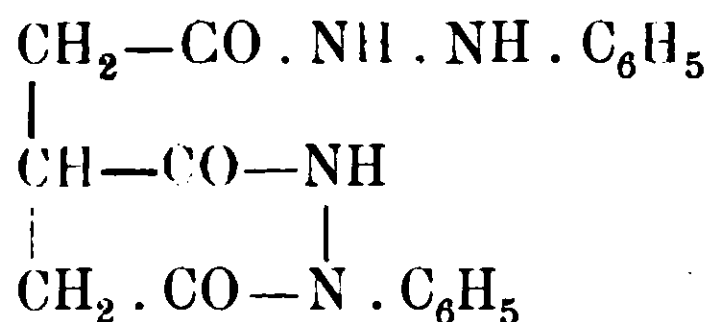
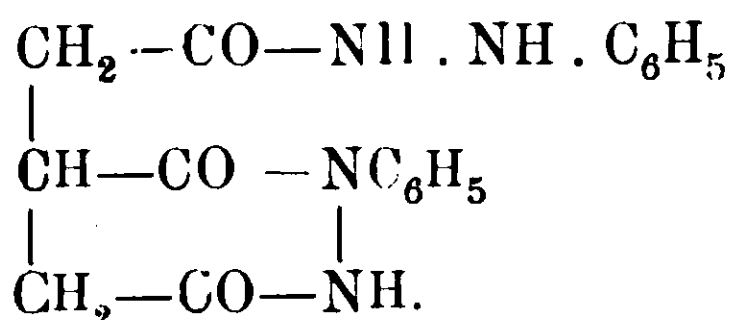
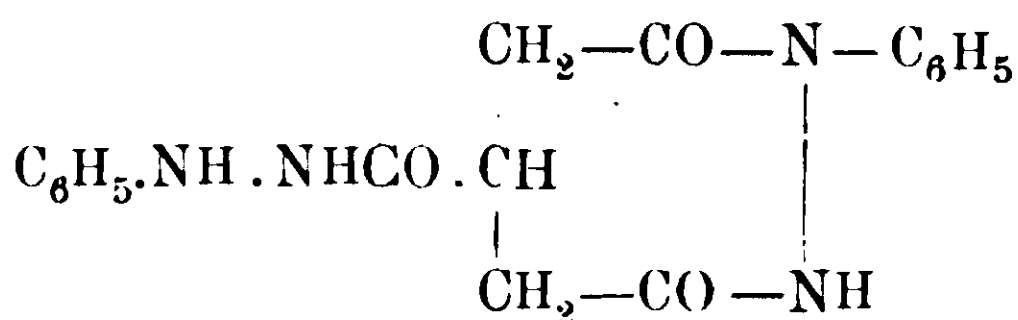
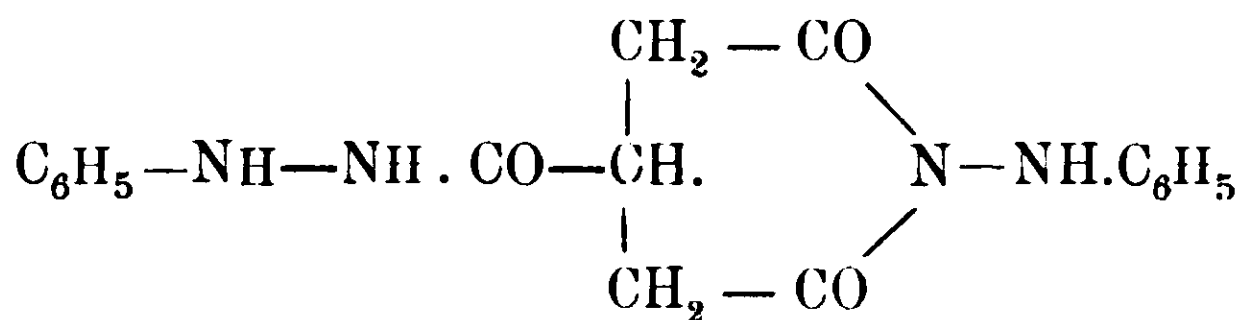
III.

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-NH . NH . C_6H_5 \\ | \\ CH-CO-NC_6H_5 \\ | \qquad\qquad\;\; | \\ CH_2-CO-NH. \end{array}$$

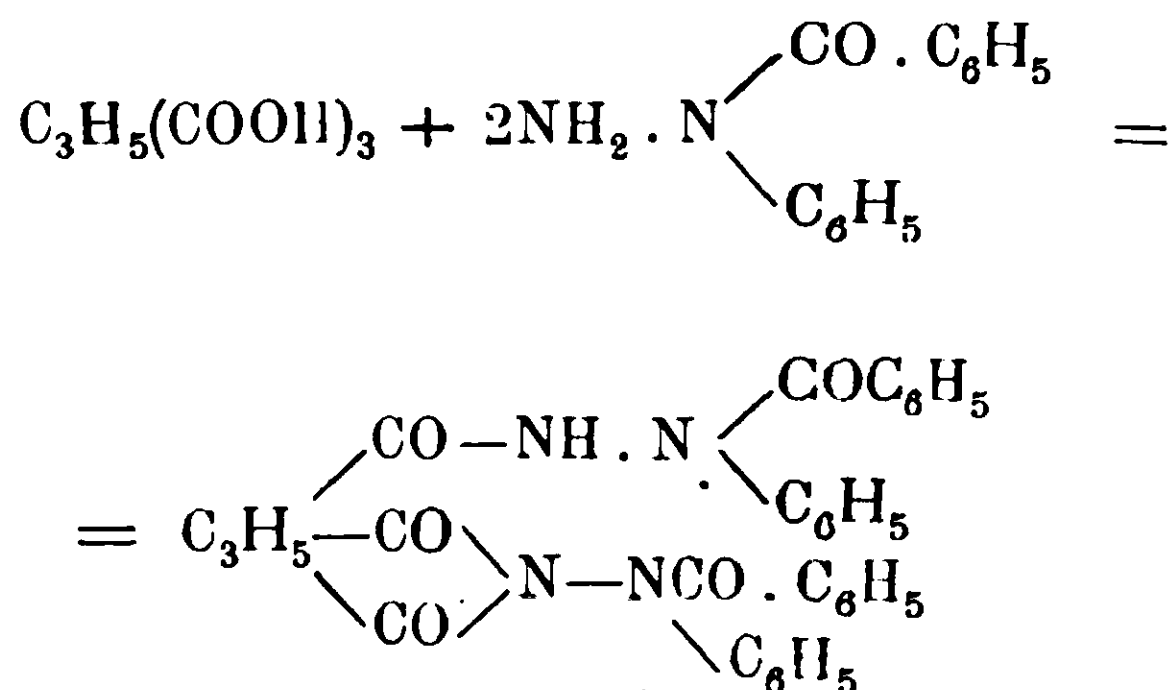
IV.

$$\begin{array}{rl} & CH_2-CO-N-C_6H_5 \\ & \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5.NH.NHCO. & CH \qquad\qquad\; | \\ & | \qquad\qquad\qquad | \\ & CH_2-CO-NH \end{array}$$

V.

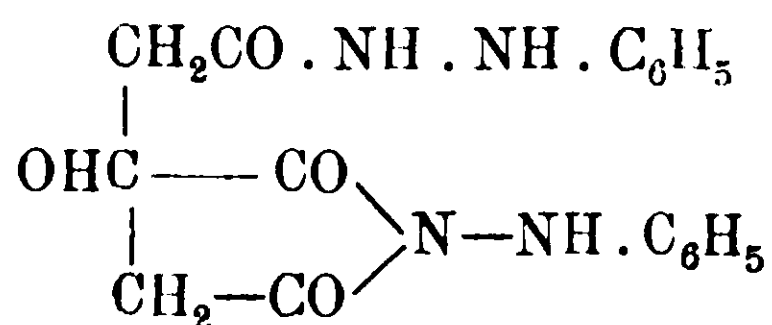
$$\begin{array}{rl} & CH_2-CO \\ & | \qquad\quad \diagdown \\ C_6H_5-NH-NH . CO- & CH. \qquad\quad N-NH.C_6H_5 \\ & | \qquad\quad \diagup \\ & CH_2-CO \end{array}$$

Le 5 formule contengono tutte 3 gruppi NH, come abbiamo dimostrato con la formazione di bibenzoilmononitroso derivato. Ma mentre la I contiene un nucleo pirrolico, la V ne contiene uno piridico, la II e III uno pirazinico e finalmente la IV un nucleo a 7 atomi. Per decidere a quale delle 5 formule corrisponda il nostro prodotto ne abbiamo preparato il derivato bibenzoilico per azione della *αα* benzoilfenilidrazina sull'acido tricarballilico; avendo così ottenuto lo stesso benzoilderivato che avevamo ottenuto, benzoilando il nostro prodotto, rimangono necessariamente escluse tutte le formule nelle quali due atomi di azoto entrano nel nucleo, poichè sono uniti ad un solo atomo di azoto i due *H* coi quali avviene la condensazione.

$$C_3H_5(COOH)_3 + 2NH_2 . N\begin{matrix}\diagup CO . C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} =$$

$$= C_3H_5\begin{matrix}\diagup CO-NH . N\begin{matrix}\diagup COC_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} \\ -CO\diagdown \\ \diagdown CO\diagup\end{matrix} N-NCO . C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5$$

Per vedere poi se la I o la V rappresenta realmente il nostro prodotto lo abbiamo distillato con polvere di zinco; l'aver ottenuto pirrolo ci fa dare la preferenza alla I formola; è bensi vero che l'ottenere composti pirrolici da derivati piridici, in queste condizioni non sarebbe un fatto nuovo nella letteratura chimica, così ad esempio Severini ottenne dall'ortofenilpiridone composti pirrolici, ma uniti a molta fenilpiridina (Gazz. XXVI, II, 348), noi invece nel liquido distillato non abbiamo riscontrato la presenza di derivati piridici.

Quanto abbiamo detto pel derivato dell'acido tricarballilico, vale pure per quello del citrico che ha comportamento assolutamente identico.

Esso sarà quindi:

$$\begin{matrix} CH_2CO . NH . NH . C_6H_5 \\ | \\ OHC —— CO\diagdown \\ | \qquad\qquad N-NH . C_6H_5 \\ CH_2-CO\diagup \end{matrix}$$

Ai nostri due prodotti, come fa la maggior parte degli autori, conserviamo il nome di fenilidrazidi, quindi tricarballilbifenilidrazide, citritbifenilidrazide.

Parte sperimentale.

Acido tricarballilico e fenilidrazina. Tricarballil-bifenilidrazide.

Abbiamo riscaldato, su bagno maria bollente per 3 ore, 5 gr. di acido tricarballilico con la quantità corrispondente a 2 molecole di fenilidrazina. Dopo raffreddamento, il prodotto rosso formato, abbiamo trattato con alcool; anche a caldo rimane indisciolta una sostanza bianca la quale è pressochè insolubile in benzina, alcool, cloroformio, etere acetico; è solubile a caldo in acido acetico glaciale, e la soluzione nulla depone raffreddando; cristallizza dalla soluzione acetica. Se a caldo si diluisce con acqua sino a che il liquido cominci ad intorbidare; si hanno così dei piccoli aghi bianchi microscopici che dopo diverse cristallizzazioni fondono a 229-230°. Lo stesso prodotto si ottiene pure bollendo lungamente la soluzione alcoolica del sale di fenilidrazina dell'acido tricarballilico, che descriveremo in seguito.

Lo sostanza seccata nel vuoto su potassa venne analizzata:

I. Gr. 0,1733 di sostanza hanno dato 26.4 cc. di azoto a 28° e 759 mm.

II. Gr. 0,3238 di sostanza hanno dato gr. 0,1596 di H_2O e grammi 0,7618 di CO_2.

Per cento parti si ha:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{18}H_{18}N_4O_3$
N	16,69	—	16,56
H	—	5,46	5,32
C	—	64,11	63,90

Abbiamo distillato 10 gr. di questo prodotto, scaldando in tubo di vetro in corrente di idrogeno il suo miscuglio con 50 gr. di polvere di zinco e 40 di sabbia silicea. Nel liquido giallo-bruno che distillò, abbiamo riconosciuto il pirrolo alle seguenti reazioni:

1° I suoi vapori arrossano la scheggia di pino imbevuta di acido cloridrico.

2° Bollendo una parte del liquido con acido solforico diluito si ha un precipitato rossastro, rosso di pirrolo.

3° Agitando il distillato con potassa e iodio sciolto nello ioduro di potassio, abbiamo ottenuto un precipitato giallastro che contiene iodio e fonde verso 138°. Scaldato con acido solforico si scioglie colorando il liquido prima in verde e poi in violetto: il prodotto ottenuto è iodolo.

Le reazioni ottenute sono caratteristiche del pirrolo. Non abbiamo potuto riscontrare nel liquido distillato la presenza di derivati piridici.

Derivato bibenzoilico. — Lo abbiamo preparato con il metodo di Baumann.

Abbiamo sospeso 1 gr. di fenilidrazide in 20 cc. di soda normale. Abbiamo aggiunti gr. 2,4 di cloruro di benzoile, e poi abbiamo agitato, mantenendo il liquido freddo, sino a che più non si sentiva l'odore irritante del cloruro di benzoile. Raccolto il prodotto della reazione, e fatto seccare, si presenta sotto forma di polvere biancastra, solubilissima in acido acetico, alcool, benzina, quasi insolubile in acetone, etere acetico, cloroformio e ligroina. Non ci riuscì di cristallizzarlo da nessuno dei detti solventi, nè da miscugli; per purificarlo lo abbiamo precipitato con ligroina dalla soluzione in benzina: si presenta allora sotto forma di polvere amorfa che fonde a 140-145°

All' analisi:

Gr. 0,3194 di sostanza hanno dato 29,2 cc. di azoto a 24° ed a 761 mm.

Per cento parti si ha:

	trovato	calcolato per $C_{32}.H_{28}.N_4O_5$
N	10,26	10,25

Lo stesso derivato benzoilico abbiamo preparato partendo dalla benzoilfenilidrazina asimmetrica ed acido tricarballilico. La benzoilfenilidrazina asimmetrica, abbiamo preparato col metodo di Mi-

chaelis e Smidt (Ber. XX-45) per azione del cloruro di benzoile sulla sodiofenilidrazina. Il prodotto ottenuto venne riscaldato per 3 ore a 135-140° con la quantità calcolata di acido tricarballilico (gr. 4): distillarono poche goccie di liquido bruno e nel palloncino rimase una sostanza nerastra, spugnosa, la quale trattata con benzina bollente, cede a questo solvente una sostanza che con ligroina precipita sotto forma di polvere giallastra che coi solventi si comporta come il derivato benzoilico sopra descritto.

Purificata precipitandola diverse volte dalla soluzione in benzina, si ha quasi bianca amorfa. Rammollisce a 137°, fonde a 140-145°.

All' analisi:

Gr. 0,2136 di sostanza hanno dato 18,6 cc. di azoto a 25° ed a 758 mm.

Per cento parti ha:

	trovato	calcolato per $C_{32}H_{26}N_4O_3$
N	9,95	10,25

Binitroso derivato. — Abbiamo ottenuto questo derivato sospendendo la bifenilidrazide in soluzione satura di nitrito sodico mantenuta fredda con ghiaccio ed aggiungendo mano mano piccole quantità di acido cloridrico concentrato agitando. Esaminato lo sviluppo dei vapori nitrosi, il liquido diluito con acqua lascia separare una sostanza polverosa giallognola, la quale è solubilissima in alcool, etere, benzina, pochissimo solubile in ligroina; da miscugli di benzina e ligroina si separa in cristallini microscopici giallo-bruni.

All' analisi:

Gr. 0,1924 di prodotto hanno dato 36,6 cc. di azoto a 26° ed a 763 mm.

Per cento parti si ha:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{16}N_6O_5$
N	21,19	21,21

Tricarballilato di fenilidrazina. — Lo abbiamo preparato sciogliendo gr. 5 di acido tricarballilico nella minor quantità possibile di alcool a 95°, ed aggiungendo la quantità corrispondente a 2 molecole di fenilidrazina; dopo una notte di riposo, aggiungendo etere in eccesso si separò lentamente il sale cristallizzato in minutissime tavolette fondenti a 180°. È solubilissimo in acqua ed alcool, poco solubile in benzina ed etere.

All'analisi

I. Gr. 0,1168 di sale hanno dato 15 cc. di azoto a 25° ed a 764 mm.

II. Gr. 0,2962 di sale hanno dato gr. 0,1665 di H_2O e gr. 0,5992 di CO_2.

Per cento parti si ha:

	trovato		calcolato per $C_{18}H_{24}N_4O_6$
	I.	II.	
N	14,10	—	14 28
H	—	6,24	6,12
C	—	55,16	55,10

Acido citrico e fenilidrazina.

Citril-bifenilidrazide. — Come per il derivato dell'acido tricarballilico, abbiamo riscaldato al bagno maria bollente gr. 6 di acido citrico (1 molecola) con gr. 10 di fenilidrazina (2 molecole). I riscaldamento viene protratto per 3 ore, durante le quali distillano poche goccie di un liquido oscuro contenente acqua e poca anilina; nel palloncino rimane una sostanza rosso-bruna vischiosa, che abbiamo sciolto in acido acetico glaciale: gettando in molta acqua la soluzione acetica, ed agitando fortemente, si separano fiocchetti di una sostanza gialla, che seccata è solubilissima in tutti gli ordinarii solventi, eccetto la ligroina. La soluzione concentrata in etere acetico bollente, filtrata rapidamente e raffreddata agitando, lascia separare dei cristallini bianchi: così purificato il nostro prodotto diviene pochissimo solubile nei solventi che lo scioglievano bene quando era misto a tante resine: nè si

ricorse più a ricristallizzarlo. Per purificarlo lo abbiamo trattato con alcool bollente, rimane così insolubile e si presenta sotto forma di piccoli cristallini bianchi, lucenti che fondono a 208°.

Nell' acido acetico glaciale si scioglie a caldo, poco decomponendosi in parte. Cristallizza bene dall' ortonitrotoluene, ma non si riesce mai a purificarla da piccole quantità di questo solvente. Questa stessa citrilbifenilidrazide si può pure ottenere riscaldando a bagno maria il citrato di fenilidrazina, oppure scaldando questo stesso sale in alcool concentrato a ricadere. Con quest' ultimo metodo si hanno meno resine.

All' analisi :

I. Gr. 0,1971 di prodotto hanno dato 27 cc. di azoto a 16° ed a 775 mm.

II. Gr. 0,1922 di prodotto hanno dato 26 cc. di azoto a 17° ed a 765 mm.

III. Gr. 0,1935 di prodotto hanno dato gr. 0,1045 di H_2O e grammi 0,4382 di CO_2.

IV. Gr. 0,2127 di prodotto hanno dato gr. 0,1162 di H_2O e grammi 0,4832 di CO_2.

Per cento parti si ha :

	trovato				calcolato por $C_{18}H_{18}N_4O_4$
	I.	II.	III.	IV.	
N	15,79	15,80	—	—	15.81
H	—	—	5,99	6,06	5,08
C	—	—	61,70	61,91	61,01

Derivato biacetilico. — Abbiamo sciolto, a debole calore, grammi 2 di idrazide in anidride acetica. Appena il prodotto si è sciolto, abbiamo aggiunto carbonato sodico mantenendo il liquido freddo. Agitando si separa una sostanza giallognola, solubilissima in tutti i solventi dai quali si separa molto impura.

Sciolta in benzina, aggiungendo ligroina, si separa in polvere bianco-giallognola che al microscopio si mostra formata da minuti cristallini. Fonde a 138°.

All' analisi :

Gr. 0,2928 di prodotto hanno dato 32,2 cc. di azoto a 21° ed a 756 mm.

Per cento parti si ha:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{22}N_4O_6$
N	12,78	12,45

Derivato bibenzoilico. — Venne preparato con il metodo di Baumann. Abbiamo sospeso la fenilidrazide in 20 cc. di soluzione normale di potassa; aggiunti gr. 2,4 di cloruro di benzoile, abbiamo agitato, mantenuto il tutto freddo, sino a che scomparve l' odore irritante del cloruro. Abbiamo così ottenuto un prodotto giallognolo, che come il biacetilderivato, è solubilissimo in tutti i solventi organici. Per purificarlo lo abbiamo ripetutamente precipitato con ligroina dalla soluzione in benzina. Lo abbiamo così ottenuto in polvere quasi bianca, amorfa, fondente a 129-130°.

All' analisi:

I. Gr. 0,2612 di sostanza hanno dato 23,8 cc. di azoto a 28° ed a 760 mm.

II. Gr. 0,282 di sostanza hanno dato gr. 0,1206 di H_2O e grammi 0,7053 di CO_2.

Per cento parti si ha:

	trovato		calcolato per $C_{32}H_{26}N_4O_6$
	I.	II.	
N	10,00	—	9,96
C	—	68,20	68,32
H	—	4,75	4,62

Bibenzoil mononitroso derivato. — Abbiamo sospeso il bibenzoil derivato in una soluzione concentrata di nitrito potassico e raffreddata. A piccole porzioni abbiamo aggiunto acido cloridrico sino a cessato sviluppo di vapori nitrosi. Il prodotto così ottenuto è giallognolo, solubilissimo nei solventi organici. Per purificarlo ab-

biamo dovuto precipitarlo con ligroina dalla soluzione benzenica; soluzione che va fatta a bassa temperatura per evitare la decomposizione del prodotto; purificato così diverse volte fonde a 83-88^0 ma decomponendosi. Con fenolo ed acido solforico dà la nota reazione del Liebermann.

All' analisi:

Gr. 0,2339 di sostanza hanno dato 25,2 cc. di azoto a 16^0 ed a 746 mm.

Per cento parti si ha:

	trovato	calcolato per $C_{32}H_{25}N_5O_7$
N	12,27	11,84

Nitroso derivato. — Abbiamo trattato la citrilbifenilidrazide, come il corrispondente derivato dell' acido tricarballilico, con soluzione di nitrito potassico, e d' acido cloridrico. Si forma come in quel caso una sostanza giallo-rossa, ma così mutabile, che non riuscimmo a purificarla per poterla analizzare.

Trifenilidrazide dell' acido acetilcitrico. — L' abbiamo ottenuta per azione della fenilidrazina sulla soluzione eterea dell' anidride acetilcitrica.

L' anidride in parola abbiamo preparato per azione del cloruro di acetile sopra l' acido citrico deacquificato. (Easterfield e Sell, Chem. Soc., 61-1003). Sciolti 2 grammi di anidride in etere distillato sul sodio, abbiamo riscaldato a ricadere con 1 gr. di fenilidrazina per un' ora: lasciato in seguito evaporare il solvente rimase un olio denso, leggermente bruno, che non solidificò nemmeno dopo lungo tempo; trattato quest' olio con alcool, a caldo, dalla soluzione si separò una sostanza bianco-giallognola, che dopo diverse cristallizzazioni l' abbiamo ottenuta bianca, fusibile a 138^0. Mano mano che il prodotto si cristallizza, va sempre più diventando meno solubile nello stesso alcool. Si scioglie bene in acido acetico glaciale e caldo; si scioglie poco in cloroformio ed alcool; è insolubile in etere, benzina, ligroina, etere acetico. A caldo è decomposta dagli alcali, ed acidi minerali diluiti.

All' analisi :

I. Gr. 0,2016 di sostanza hanno dato 28,9 cc. di azoto a 14° e 752 mm.

II. Gr. 0,1982 di sostanza hanno dato 28,3 cc. di azoto a 16° ed a 756 mm.

III. Gr. 0,3745 di sostanza hanno dato gr. 0,1900 di H_2O e grammi 0,8503 di CO_2.

Per cento parti si ha:

	trovato			calcolato per $C_{26}H_{28}N_6O_5$
	I.	II.	III.	
N	16,87	16,78	—	16,66
H	—	—	5,63	5,55
C	—	—	61,92	61,90

Triacetil derivato. — Abbiamo sospeso 2 gr. della trifeuilidrazide ora descritta in 127 cc. di soluzione decimo normale di KOH ed aggiunto 1 gr. di cloruro di acetile. Agitando adagio il prodotto si sciolse quasi completamente: dopo 24 ore si separò una sostanza in polvere giallognola la quale cristallizza bene dall' alcool. Ricristallizzata da questo solvente l' abbiamo ottenuta in piccoli cristallini bianchi fusibili a 132°. È solubile in alcool, etere acetico, poco in benzina, insolubile in ligroina.

All' analisi :

Gr. 0,1717 di prodotto hanno dato 19,3 cc. di azoto a 15° ed a 762 mm.

Per cento parti si ha :

	trovato	calcolato per $C_{3} H_{34}N_6O_8$
N	13,36	13,33

Citrato di fenilidrazina. — Come abbiamo detto in principio abbiamo ripreparato il sale già ottenuto dal De Vries (Ber. 28, 2612). Mascolati assieme, la fenilidrazina con l' acido citrico nel rapporto

di 2 molecole della prima, ed una del secondo, la massa va mano mano solidificando. Cristallizza dall' alcool diluito in piccole laminette bianche, fondenti a 102°.

All' analisi:

I. Gr. 0,2417 di prodotto hanno dato 28,2 cc. di azoto a 17° ed a 752 mm.

II. Gr. 0,2328 di prodotto hanno dato gr. 0,1311 di H_2O e grammi 0,4324 di CO_2.

Per cento parti si ha:

	trovato		calcolato per $C_{18}H_{18}O_8N_4 \cdot H_2O$
	I	II.	
N	13,39	—	13,14
H	—	6,25	6,10
C	—	50,64	50,70

Azione dell' acido solforico concentrato. — Abbiamo riscaldato per 7 minuti a bagno maria bollente, 10 gr. di sale con 20 gr. di acido solforico concentrato. Dopo aver lasciato raffreddare abbiamo gettato il tutto in circa 25 cc. di acqua, e poi con alcool diluito sino a 150 cc. Si separò in questo modo una sostanza scura solubile in acqua, insolubile in alcool. Dall' acqua cristallizza in foglietti gialli che fondono a 286° dopo diverse ricristallizzazioni. Il prodotto è l' acido parafenilidrazinsolfonico ottenuto da Richter e Gallinick (Ber. 18 3172). Abbiamo descritto questa preparazione perchè dà con buon rendimento un prodotto che facilmente si può purificare.

All' analisi:

I. Gr. 0,8900 di sostanza a 120° hanno perduto in peso grammi 0,0410.

II. Gr. 0,2211 di sostanza hanno dato 28 cc. di azoto a 21° ed a 755 mm.

III. Gr. 0,3561 di sostanza previamente seccata hanno dato col

metodo del Pearson (Zeit. für an. Chem. IX-271) gr. 0,4455 di $BaSO_4$.

Per cento parti si ha:

	trovato			calcolato per $(C_6H_8N_2O_3S)_2+H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	4,60	—	—	4,56
N	—	14,32	—	14,21
				calcolato per $C_6H_8N_2O_3S$
S	—	—	17,15	17,02

Roma. Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1899.

Relazione sull'analisi dell'acqua dei Bagnoli;

del prof. R. NASINI e del dott. R. SALVADORI.

(*Giunta il 25 agosto 1899*).

Quella bellissima e purtroppo così poco conosciuta regione della Toscana che è il Monte Amiata sempre fu celebre per l'abbondanza, la purezza e la freschezza delle sue acque che sorgono, zampillano dalle vive rocce trachitiche.

L'indagine chimica ha confermato recentemente ciò che di queste acque si pensava e una pregevole monografia del ch.mo prof. Fausto Sestini dimostra quanto veramente esse siano pure [1].

Il chiarissimo chimico, accennando alle posture ben provvedute d'acqua sorgiva, in questo modo si esprime:

" Fra queste posizioni privilegiate primeggia sopra tutte il maestoso Monte Amiata, che ha sì grande dovizia di acqua da antico tempo usata per bevanda dalle robuste popolazioni dei paesi che fanno bella corona a quel grande ammasso di trachite per più mesi dell'anno, nella parte più elevata, ricoperto di candido lenzuolo. Al di sotto della neve adagio adagio la trachite s' imbeve doll'acqua di fusione, come se fosse una grande spugna pietrificata

[1] Prof. Fausto Sestini. Saggio dell'idrologia del Monte Amiata. Pisa. Tipografia T. Nistri e C. 1896.

e nutrisce le abbondanti sorgenti che costantemente scaturiscono a diverse altezze, e scendono a dissetare gli abitanti disseminati nelle riarse pianure delle provincie di Siena e di Grosseto „.

E più oltre: “ Il volume delle acque che in media nel corso dell' anno l' Amiata può dare è certamente grandissimo e di esse potrebbesi trarre molto profitto per l' idroterapia, per forza motrice e per altri usi industriali, pei quali ora notasi solamente qualche lodevole tentativo di applicazione „.

Alla distanza appena di un chilometro da Arcidosso, una delle più ridenti terre dell' Amiata, in vicinanza del villaggio dei Bagnoli, in un luogo delizioso per la bellezza del paesaggio, e per la frescura dei castagni secolari, all' altezza di circa 700 metri sopra il livello del mare, scaturisce dal basso di un' erta roccia trachitica quell' acqua che si chiama appunto dei Bagnoli adesso; ma è molto probabile che il villaggio abbia ricevuto il suo nome dall'abitudine che vi era di usare per bagni, sia degli uomini che degli animali, quest'acqua medesima. Essa, a differenza delle altre dell'Amiata, colle quali gareggia per la purezza e la bontà, ma che sono freschissime, anzi fredde, non ha una temperatura molto bassa, giacchè d'estate e d'inverno si mantiene costantemente a 21° circa, cosicchè tiepida sembra nei mesi più freddi. È del rimanente piacevolissima al gusto e potrebbe servire, e serve assai bene, per uso di bevanda. Si assicura che l'acqua dei Bagnoli sia eccellente per lavare la biancheria, ma che però questa facilmente si trincia dopo che più volte in quell'acqua è stata lavata: come pure che essa è atta meglio di ogni altra per la macerazione della canapa. Quest'acqua è sempre stata celebrata per la sua azione terapeutica in varie malattie, ma essa non era conosciuta che ad Arcidosso e nei vicini paesi.

È merito dell' attuale proprietario sig. cav. Ugo Barbini di aver cercato, e di essere riuscito, a far conoscere più estesamente, aiutato e confortato da molte attestazioni di medici distinti, quest'acqua salutare. Egli ha rinchiuso in un recinto la sorgente e adesso l' acqua, imbottigliata con tutte quelle cure che la bacteriologia esige, viene spedita da Arcidosso in varie parti d' Italia: i resultati delle cure sembrano essere davvero confortanti.

Il cav. Ugo Barbini affidò a noi l'incarico di analizzare l'acqua dei Bagnoli, di cui non esisteva, crediamo, che, un'antica analisi

del Giuli. Noi aderimmo ben volentieri al suo desiderio, non solo perchè crediamo doveroso di illustrare e far conoscere le ricchezze naturali del nostro suolo, ma anche per l'affetto vivissimo che lega uno di noi alla bella regione amiatina, per quell'affetto che sempre così profondamente ci avvince alla terra che ci vide nascere e che fu culla dei nostri padri. E ci auguriamo vivamente che l'opera nostra, col render nota la composizione chimica di un' acqua, come vedremo, così singolare e pregevole, possa essere utile al paese di Arcidosso e alla regione amiatina, e possa incitare chi può alla creazione di uno stabilimento, dove così bene la cura coll'acqua dei Bagnoli potrebbe associarsi con quella climatica e con quella idroterapica: favorita la prima dell' altitudine e dal clima fresco e sano e dall' ombria dei castagni, la seconda dalle chiare e fredde acque che abbondantemente precipitano dalle sovrastanti roccie lì vicino.

Proprietà fisiche dell'acqua e saggi a la sorgente.

L'acqua, come fu detto, scaturisce da una piccola incavatura che si trova ai piedi di un'alta ed erta roccia trachitica e scorre poi lungo il nudo sasso sul quale lascia un leggero strato di incrostazioni, di cui verrà detto in seguito.

La quantità d' acqna si può calcolare a circa cinquanta litri al minuto: la sua temperatura si mantiene costantemente a 21^0, a quanto ci assicurò il cav. Barbini. Ed infatti a 21^0 noi la trovammo il giorno 11 aprile 1899, allorchè eseguimmo i saggi alla sorgente essendo 14^0 la temperatura esterna dell'aria.

L' acqua è limpidissima e solo dopo molto tempo, abbandonata in vaso aperto, lascia un leggero deposito fioccoso di color bianco giallognolo. Non ha nessun odore speciale, anche dopo agitazione in una bottiglia: è piacevolissima al gusto. Appena attinta ha un leggerissimo sapore acidulo e un palato che sia un po' esercitato può apprezzare, sebbene in minimo grado, il sapore speciale delle acque ferruginose.

Alle cartoline neutre di tornasole manifesta una debolissima reazione acida che sparisce quando la cartolina diventa asciutta.

L' acqua tale e quale col ferrocianuro e col ferricianuro potassico dà una leggera colorazione bleu, che va aumentando assai ra-

pidamente specialmente pel ferrocianuro. Non si hanno reazioni sensibili cogli acidi gallico e tannico.

Con nitrato d'argento l'acqua dà precipitato bianco, anche dopo aggiunta di acido nitrico: con cloruro di bario, dopo acidificazione con acido cloridrico, si ha leggero precipitato bianco.

Col reattivo di Nessler non si è avuta la più piccola colorazione, cosicchè può affermarsi che non vi è traccia di ammoniaca.

Così pure col reattivo di Griess non si ebbe la più piccola reazione: assenza quindi di acido nitroso.

Negativo pure riuscì il saggio con la brucina e la difenilammina in soluzione solforica per la ricerca dell'acido nitrico.

Così pure non si ebbe nessun indizio di idrogeno solforato nè colla soluzione di acetato di piombo nè con cloruro di cadmio.

L' acqua alla sorgente non altera affatto la soluzione jodurata di amido.

Fu ricercato anche il fluoro, ma con risultati negativi.

Esperimentammo l'azione dell'acqua sulla soluzione di permanganato potassico: a freddo un litro d' acqua decolora c. c. 15 di soluzione centinormale di permanganato potassico.

ANALISI QUALITATIVA DELL'ACQUA E DELLE INCROSTAZIONI.

Fu fatta l'analisi qualitativa sistematica sul residuo di cinquanta litri. Esso residuo ha reazione nettamente alcalina e all' analisi dètte i seguenti resultati:

Litio — piccola quantità.
Sodio — discreta quantità.
Potassio — discreta quantità.
Rubidio — tracce.
Calcio — discreta quantità.
Stronzio — tracce.
Magnesio — discreta quantità.
Alluminio — piccola quantità.
Ferro — piccola quantità.
Manganese — tracce.
Acido titanico — piccolissima quantità.
Silice — quantità abbondante.

Cloro — discreta quantità.
Jodio — piccolissima quantità.
Acido solforico — discreta quantità.
Acido carbonico — notevole quantità.
Acido borico — tracce.
Acido fosforico — tracce.
Sostanze organiche — piccolissima quantità.

Il jodio fu ricercato sopra il residuo di sessanta litri: avemmo con acido nitroso e solfuro di carbonio una reazione sensibilissima, ma nondimeno dovemmo riconoscere che non si trovava in quantità dosabili. Il bromo non lo potemmo scoprire. Lo stronzio lo riconoscemmo allo spettroscopio e così pure il rubidio. Quanto al cesio ci parve di vedere in modo assai fugace la sua riga caratteristica, ma non oseremmo assicurarlo.

Non parliamo dei saggi che riuscirono negativi, soltanto diremo che abbiamo cercato inutilmente il fluoro.

Il residuo della evaporazione non dà, calcinato, annerimento sensibile.

Le incrostazioni lasciate dall'acqua lungo la roccia sono di due specie, alcune bianchissime, rosee altre. Al microscopio non presentano nessuna struttura cristallina, tutto al più qua e là si vede qualche piccolo punto cristallino che sembra esser dovuto a solfate di calcio. All'analisi abbiamo constatato che le incrostazioni bianche sono formate quasi esclusivamente da silice: quelle rosee contengono anche un poco di ferro: inoltre, tanto nelle une che nelle altre, vi è un poco di calcio, di magnesio, di acido solforico e tracce di acido fosforico e borico: non potemmo riscontrare in esse i metalli alcalini: con acido cloridrico le incrostazioni non dànno effervescenza, almeno sensibile.

Costanti fisiche dell'acqua.

Trattandosi di un'acqua così interessante per la grande quantità di silice che contiene in rapporto alla sua poca mineralizzazione, abbiamo creduto opportuno di determinarne, oltre che il peso specifico, anche il punto di congelamento e la conducibilità elettrica.

Il peso specifico, rispetto all'acqua a 4^0, fu determinato con un picnometro della capacità di circa 250 c. c., le pesate furono ridotte al vuoto : trovammo in media per la temperatura di 12^0.

$$d_4^{12} = 1,00014.$$

Il punto di congelamento e la conducibilità elettrica si determinarono e si calcolarono con metodi usati nelle ricerche di chimica-fisica : trovammo

Punto di congelamento	— 0,007
Conducibilità elettrica a 25^0	0,1243

Analisi quantitativa.

Furono seguiti i processi generali ben noti quali si trovano descritti nei trattati del Fresenius, del Classen e del Bunsen: ci dispensiamo quindi dal riferirli minutamente e soltanto ci soffermeremo sopra le modificazioni introdotte e le particolarità nelle quali ci siamo imbattuti. Adoperammo, come era necessario, quasi sempre quantità assai grandi di acqua, che misurammo esattamente a temperature non molto distanti da 12^0, per poter poi trasformare occorrendo, le quantità in volume in quantità in peso. Come pesi atomici degli elementi, per tutti i calcoli delle singole determinazioni, abbiamo adottati quelli proposti dalla commissione nominata dalla Società chimica tedesca di Berlino.

Residuo fisso.

Fu determinato svaporando a piccole porzioni un litro di acqua in crogiuolo di platino a bagno d'aria. Finita l'evaporazione il residuo si seccò a 160^0 in stufa ad aria sino a peso costante.

Il residuo fisso fu determinato più volte sia cioè sopra l'acqua da noi prelevata, sia su quella che ci fu inviata e che venne raccolta secondo le indicazioni da noi fornite. Le differenze fra le varie determinazioni sono assai piccole e siccome l'acqua fu prelevata in vari mesi dell'anno, tanto in inverno che in estate, così può affermarsi che la sua composizione si mantiene costante. Il numero

che noi diamo qui appresso è la media di diverse determinazioni tra loro concordanti.

RESIDUO FISSO A 160° PER LITRO D'ACQUA A 12° GR. 0,1602.

Litio.

Fu determinato col metodo spettroscopico del Föhr tanto per sparizione quanto per apparizione della riga α e trovammo con ambedue i metodi risultati concordanti.

Lo valutammo allo stato di cloruro. Coll'acqua tale e quale non si vede la riga del litio allo spettroscopio, ma si vede benissimo nel residuo. Per la valutaziene si concentrarono sei litri d'acqua, acidificati con acido cloridrico, fino a 50 c. c. Stante la piccola quantità di litio non credemmo opportuno di determinarlo per pesata, per la quale valutazione avremmo dovuto impiegare una quantità straordinariamente grande di acqua. Del rimanente si può affermare dopo i recenti studi del Nasini e dell'Anderlini e dopo le esperienze del dott. Ranzoli eseguite nell'istituto del prof. Nasini a Padova che il metodo spettroscopico è, fra tutti, quello che dà i migliori risultati.

Potassio e sodio.

Furono pesati insieme allo stato di cloruri, evaporando per questa determinazione 25 litri di acqua. Il potassio fu separato e pesato allo stato di cloroplatinato dopo aver seccato questo in stufa a 130°; per differenza si calcolò il cloruro di sodio, tenendo conto anche della piccola quantità di cloruro di litio presente.

Magnesio e calcio.

Si svaporarono dodici litri d'acqua in capsula di platino. Si separò la silice col solito metodo riprendendo più volte con acido cloridrico il residuo seccato a 120°: si separò il ferro e l'alluminio mediante precipitazione con ammoniaca. Il calcio fu precipitato con l'ossalato ammonico: il magnesio sotto forma di fosfato. Il calcio fu pesato allo stato di solfato e il magnesio allo stato di pirofosfato.

Ferro e alluminio.

Il ferro e l'alluminio furono determinati nel residuo di 20 litri d'acqua che furono evaporati in una grande capsula d'argento da principio: l' evaporazione si compiè poi in capsula di platino. Separata la silice si fece bollire il liquido con alcune goccie di acido nitrico e si trattò il liquido stesso con ammoniaca. Il precipitato si seccò e si pesò: si sciolse quindi in acido cloridrico e si dosò il ferro mediante una soluzione normale centesima di permanganato potassico: per differenza si ebbe l'alluminio.

Silice e acido titanico.

La determinazione della silice fu fatta sul residuo dell'evaporazione di 4 litri di acqua riprendendo più volte il residuo con acido cloridrico e scaldando da ultimo in stufa a 120° secondo il metodo del Classen.

Dopo la pesata si trattava la silice con fluoruro ammonico e con acido solforico. Rimaneva sempre un piccolo residuo bruno giallastro costituito di ferro e di acido titanico, del quale verificammo le reazioni. L'acido titanico fu poi determinato a parte sopra il residuo di 25 litri d'acqua, attribuendo ad acido titanico ciò cho rimaneva dopo eliminata la silice con fluoruro ammonico e il ferro con acido cloridrico.

Cloro e jodio.

Il cloro fu determinato allo stato di cloruro di argento impiegando 12 litri di acqua. Tentammo la valutazione del jodio svaporando sessanta litri d'acqua in presenza di carbonato sodico, estraendo poi con alcool a 96°. Il jodio messo in libertà con l'acido nitroso dette una reazione discreta e ben visibile con solfuro di carbonio, ma tuttavia la quantità non era tale da permettere una valutazione. Quanto al bromo, la cui presenza è probabile essendovi il cloro e il jodio, non tentammo nemmeno di valutarlo.

Acido solforico.

Furono concentrati, svaporando in presenza di acido cloridrico,

8 litri d'acqua e si precipitò poi l'acido solforico con cloruro baritico.

Anidride carbonica totale, libera, semicombinata e combinata.

Furono fatte due serie di determinazioni dell'anidride carbonica totale, una raccogliendo l'acqua alla sorgente in palloncini tarati contenenti cloruro di calcio ammoniacale da vari giorni preparato, scaldando poi a 65°, raccogliendo il precipitato su di un filtro e facendo quindi svolgere l'anidride carbonica nell'apparecchio consigliato dal Classen.

L'altra serie di determinazioni dell'anidride carbonica totale fu fatta sull'acqua trasportata in laboratorio entro bottiglioni a tappo smerigliato. È naturale che si debbano ritenere più attendibili i primi numeri, in riguardo principalmente all'anidride carbonica libera. Nell'acqua trasportata in laboratorio fu pure determinata l'anidride carbonica libera e semicombinata col metodo del Pettenkofer, mediante una soluzione titolata di idrato di bario. Per differenza si calcolò l'anidride carbonica combinata.

A proposito del metodo del Pettenkofer si volle esaminare se la presenza della silice, in quantità così rilevante come trovasi nell'acqua dei Bagnoli, potesse portare perturbazioni nella pratica del metodo. Facemmo bollire per molto tempo l'acqua in modo da scacciare tutta l'anidride carbonica libera e semicombinata e riportammo poi al volume primitivo con acqua distillata, osservando che della silice non si fosse precipitata allo stato gelatinoso: con quest'acqua non si ebbe nessuna variazione nel titolo della soluzione d'idrato di bario. Cio prova che il metodo di Pettenkofer è applicabile anche quando in un'acqua c'è una notevole quantità di silice disciolta.

Sostanze organiche.

Calcinando il residuo solido non si osservò alcun annerimento. Procedemmo alla determinazione delle piccole quantità di sostanze organiche per mezzo di una soluzione centinormale di permanganato potassico titolato con una soluzione esattamente centinormale di acido ossalico, seguendo scrupolosamente le prescrizioni che dà il

Tiemann a proposito del metodo da noi impiegato, che è quello del Kubell. Naturalmente si tenne conto della riduzione che veniva operata dai sali ferrosi presenti. Esprimiamo i risultati riportando la quantità di ossigeno che viene consumata per la ossidazione delle sostanze organiche contenute in un litro d'acqua: i calcoli che si fanno per esprimere il peso complessivo delle sostanze organiche, basandosi sopra i processi di ossidazione, mancano tutti di una base sicura.

Ossigeno e azoto sciolti nell'acqua.

La raccolta dell'acqua per la determinazionei dei gas in essa sciolti fu fatta da noi stessi alla sorgente, nel solito modo, entro palloni della capacità di circa 3 litri, chiusi da un tappo di gomma ad un foro entro il quale passa un tubo di vetro chiuso ad una estremità ed avente un foro laterale. Si riempie d'acqua il pallone e rapidamente si applica il tappo: l'acqua eccedente entra pel foro laterale nel tubo ed esce poi per l'apertura superiore di esso: quando l'eccesso è uscito si fa in modo che il foro laterale del tubo venga a trovarsi nell'interno del tappo e così i gas non possono più sfuggire.

I gas furono poi estratti con una pompa a mercurio e si raccolsero direttamente in una campanella graduata del Bunsen e si procedette poi all'analisi: l'anidride carbonica fu assorbita colla potassa, l'ossigeno cou l'acido pirogallico in soluztone alcalina: il residuo lo considerammo come azoto.

Durezza dell'acqua.

La durezza fu valutata in gradi francesi e determinata per mezzo di una soluzione titolata di sapone col metodo Boutron e Boudet.

Residuo in solfati — Controllo dell'analisi.

Per controllo dei resultati analitici procedemmo alla determinazione del residuo dopo trattamento con acido solforico per ridurre a solfati i diversi sali. A questo scopo il residuo solido fu trat-

tato entro il crogiuolo stesso con un poco di acido cloridrico diluito e poi con acido solforico in piccolo eccesso: si tirò a secco, si calcinò in presenza di carbonato ammonico solido, si tornò a calcinare e si pesò.

Comportamento dell'acqua per ebollizione prolungata.

L'acqua dei Bagnoli, a cagione della forte quantità di silice libera che contiene, presenta delle particolarità interessantissime quando la si fa bollire.

Se si fa bollire l'acqua dei Bagnoli o a reflusso o aggiungendo acqua distillata in modo che non si concentri, dopo un'ora e mezzo di ebollizione, se si lascia raffreddare, si vedono formarsi in seno all'acqua delle bellissime laminette di silice gelatinosa, perfettamente trasparenti: queste laminette raccolte su un filtro si presentano come una massa di splendore e di colore argenteo, perlacea e untuosa al tatto.

Acidificando con acido cloridrico, tenendo continuamente agitata l'acqua durante il raffreddamento sembra che la precipitazione non avvenga.

È probabile che la precipitazione della silice da un'acqua in cui, assolutamente parlando trovasi allo stato di soluzione molto diluita, dipenda dalla presenza degli altri sali sciolti nell'acqua: ciò starebbe d'accordo con quanto era già stato osservato dal Graham.

ANALISI BACTERIOLOGICA.

L'acqua per l'analisi bacteriologica fu prelevata da noi colla cortese collaborazione dell'egregio Dr. Fosco Fosi, medico chirurgo in Arcidosso e competentissimo in ricerche bacteriologiche. Adoperammo utensili posti gentilmente a nostra disposizione dal ch.mo prof. dott. Alessandro Serafini, direttore dell'Istituto d'Igiene dell'Università di Padova e seguendo tutte le precauzioni necessarie per simili raccolte.

L'esame bacteriologico fu eseguito sotto la direzione del Prof. Serafini dal suo ajuto Dr. Clemente Tonzig: il Prof. Serafini ebbe la gentilezza di comunicarci i resultati che qui integralmente trascriviamo:

" L'acqua venne raccolta in vasi di vetro sterili e con tutte le norme tecniche relative.

" Nella località vennero fatte colture in agar, gelatina ed in gelosio preparato secondo la recente formula di Hesse.

" In tutto furono fatte dieci prove, quattro culture in agar nelle scatole di Petri con c. c. d'acqua 2, 1, $^1/_2$, $^1/_{10}$: 3 di simili in gelatina; 3 in gelosio.

" Tutte le prove hanno dimostrato essere l'acqua *sterile*, poichè dopo dodici giorni altro non si è sviluppato in poche capsule che *qualche muffa* e qualche colonia di *micrococco giallo* provenienti certamente dall' aria, come lo sviluppo di essi e la rispettiva distribuzione nelle poche capsule mettono fuori di dubbio.

" La sterilità dell' acqua in esame viene anche confermata dal fatto che quattro campioni di essa, raccolti in provette sterili chiuse alla fiamma, non hanno dato luogo ad alcuno sviluppo allorchè sono stati versati interamente in brodo, in quantità quadrupla del loro rispettivo volume, tenuto per più giorni alla temperatura di 37°.

" *Da quanto precede si può conchiudere che l' acqua esaminata è batteriologicamente pura* „.

Nelle tabelle seguenti sono riferiti i resultati che noi abbiamo ottenuti.

Nella 1ª tabella sono riportate le quantità dei componenti il residuo d'un litro d'acqua, espressi in metalli e in residui alogenici, fatta eccezione per la silice, l'acido titanico e l'ossido ferrico, giacchè con tutta probabilità in questi stati si trovano nel résiduo disseccato. È facile il vedere come ci sia buon accordo tra il peso del residuo fisso direttamente ottenuto e quello che si calcola dalla somma del peso dei componenti, tenuto conto delle sostanze organiche e di quelle non dosate.

Nella 2ª tabella diamo espressi in joni, o, il che è lo stesso in questo caso, in metalli e in residui alogenici, salvo che per la silice o l'acido titanico, i costituenti sciolti in un litro d'acqua. Trattandosi d'un'acqua assai diluita è molto probabile che la maggior parte dei sali trovinsi allo stato di dissociazione elettrolitica: quindi nel caso nostro l' aggruppamento più probabile è proprio quello espresso dalla tabella 2ª. Nondimeno, per seguire l' uso, abbiamo dati nella tabella 3ª i componenti aggruppati in sali, secondo i

criteri più accettati. Come altre volte uno di noi ha fatto notare, questi aggruppamenti sono pel solito mancanti di sicura base scientifica ed è perciò che egli propose nella Relazione, che presto vedrà la luce, sull'analisi dell'acqua salsa bromojodica di Salsomaggiore, di attenersi piuttosto per simili aggruppamenti al criterio terapeutico, tutte le volte che questo si presenti ben deciso. La piccola differenza che si riscontra nella somma dei costituenti nelle due tabelle dipende dal fatto che vi è un piccolo eccesso dei residui acidi sopra quelli basici; questa eccedenza espressa in resîduo solforico corrisponderebbe a gr. 0,0003. Si tratta di una quantità che rientra quasi negli errori di osservazione e che rappreseuterebbe il residuo acido combinato coi residui basici non dosati, come manganese, strozio, rubidio.

Nella tabella 4ª sono riportate le determinazioni relative all'anidride carbonica, ai gas e alla durezza.

Nella tabella 5ª vi è riportato il controllo dell'analisi: cioè il residuo che lascia l'acqua quando si acidifichi con acido solforico e per confronto i vari metalli espressi in solfati e la loro somma. L'accordo è veramente soddisfacente e molto migliore di quello che si osserva confrontando il residuo fisso a 160° colla somma dei vari componenti di esso. La ragione del minore accordo dipende principalmente dalle difficoltà e dalle cause di errore che vi sono nella pesata del residuo fisso, sul quale argomento uno di noi ha già avuto occasione di discorrere a proposito dell'analisi di Abano e di quella di Salsomaggiore.

Per ciò che riguarda l'analisi di quest'acqua dal punto di vista chimico, diremo subito come essa presenta una particolarità notevolissima sulla quale avremo luogo di ritornare, che cioè è ricchissima in silice tanto in modo assoluto, quanto principalissimamente poi in modo relativo, cioè rispetto al peso totale del residuo fisso. Crediamo di non andare errati affermando che è una delle più ricche in silice ed è poi la più ricca di tutte le conosciute per la qualità relativa di essa; infatti circa la metà del residuo è constituita appunto da silice. Ora è noto che per molte acque silicifere si ritiene che la silice si trovi allo stato di combinazione più o meno stabile e la maggior parte degli idrologi discorrendo di tali acque ne attribuiscono l'azione piuttosto ai silicati alcalini che alla silice libera e la soluzione di questi hanno

quasi sempre preferito di studiare dal punto di vista fisiologico e terapeutico. Ora nel caso della nostra acqua non v'è dubbio alcuno ebe forse la totalità, ma certo la quasi totalità della silice si trova allo stato libero non salificato, infatti la somma delle basi corrisponde perfettamente alla somma degli acidi, e quindi per la silice come ossido acido non vi è posto. Qualunque ipotesi si faccia sugli aggruppamenti degli acidi e delle basi, essa non può condurre ad ammettere che la silice sia salificata; bisognerebbe supporre che qualche altro acido fosse in libertà e ciò è impossibile, perchè senza invocare altre ragioni, in tal caso l'acqua dovrebbe essere acida. E nemmeno si possono fare delle supposizioni riguardo all'anidride carbonica, giacchè anche quando l'acqua ha bollito e tutta l'anidride carbonica libera e semicombinata, è eliminata, quella che resta, sommata cogli altri acidi basta per la neutralizzazione delle basi e quindi la silice non può restare che libera. La constatazione netta di questo fatto ci sembra di molta importanza dal punto di vista terapeutico ed e a sperarsi che i medici idrologi terranno conto della nostra osservazione e prenderanno in considerazione più di quello che non abbiam fatto fin qui, le soluzioni di silice pura.

Quanto all'acido titannico, dobbiamo osservare che esso trovasi in discreta quantità e che è assai probabile inoltre che il metodo da noi seguito conduca a sisultati non esattissimi, che dia cioè numeri troppo bassi.

TABELLA 1ª.

Costituenti del residuo di un litro d'acqua.

Peso specifico $d_4^{12^\circ} = 1,00014$.

Nome	Simbolo o formula	Grammi per litro
Litio.	Li	0,000005
Potassio	K	0,00382
Sodio	Na	0,00935
Magnesio	Mg	0,004175
Calcio	Ca	0,00867
Alluminio	Al	0,00064
Ossido di ferro	Fe_2O_3	0,00059
Silice	SiO_2	0,07336
Acido titanico	TiO_2	0,000025
Cloro	Cl	0,00776
Residuo solforico	SO_4	0,02952
„ carbonico	CO_3	0,01622
	Totale	0,154135
Sostanze organiche e non determinate, perdite .		0,006065
		0,160200
	Residuo trovato a 160°, media	0,160200

Sostanze organiche, tracce di rubidio, manganese, stronzio, jodio, acido fosforico e borico.

Ossigeno consumato per litro 0,00030.

TABELLA 2ª.

Sostanze sciolte in un litro d'acqua espresse in joni.

Nome	Simbolo o formula	Grammi per litro
Litio	Li'	0,000005
Potassio	K'	0,00382
Sodio	Na'	0,00935
Magnesio	Mg'	0,004175
Calcio	Ca''	0,00867
Alluminio	Al'''	0,00064
Ferro	Fe''	0,00041
SO_4 ione	SO_4''	0,02952
HCO_3 ione	HCO_3'	0,03298
Cloro	Cl'	0,00776
Silice	SiO_2	0,07336
Acido titanico	TiO_2	0,000025
	Totale	0,170715

Tracce di rubidio, manganese, stronzio, jodio, acido fosforico e borico; sostanze organiche.

TABELLA 3ª.

Sali sciolti in un litro d'acqua.

Nome	Formula	Grammi per un litro
Bicarbonato di calcio	$Ca(HCO_3)_2$	0,035113
„ „ magnesio. . .	$Mg(HCO_3)_2$	0,006856
„ „ ferroso. . . .	$Fe(HCO_3)_2$	0,001303
Cloruro di magnesio	$MgCl_2$	0,010425
Solfato di magnesio	$MgSO_4$	0,001868
„ „ sodio.	Na_2SO_4	0,028833
„ „ potassio.	K_2SO_4	0,008510
„ „ litio	Li_2SO_4	0,000039
„ „ alluminio	$Al_2(SO_4)_3$	0,004045
Silice	SiO_2	0,073360
Acido titanico	TiO_2	0,000025
	Totale	0,170377

Tracce di rubidio, manganese, stronzio, jodio, acido fosforico e borico; sostanze organiche.

TABELLA 4ª.

Anidride carbonica contenuta in un litro d'acqua.

Anidride carbonica totale . . .	gr.	0,05810
„ „ libera . . .	„	0,03430
„ „ semicombinata	„	0,01190
„ „ combinata . .	„	0,01190

Gas sciolti in un litro d'acqua.

Ossigeno . . .	c. c.	4,10
Azoto	„	13,16
	Totale	17,26

Durezza dell' acqua espressa in gradi francesi.

Durezza totale . . .	5,33
„ permanente .	5,00
„ temporanea .	0,33

TABELLA 5ª.

Residuo dei solfati (controllo dell'analisi).

Componenti del residuo calcolati come solfati	Formula	Grammi contenuti in un litro
Solfato di calcio.	$CaSO_4$	0,02950
„ „ magnesio	$MgSO_4$	0,02063
„ „ sodio.	Na_2SO_4	0,02883
„ „ potassio.	K_2SO_4	0,00851
„ „ litio	Li_2SO_4	0,00004
„ „ alluminio	$Al_2(SO_4)_3$	0,00404
Ossido ferrico	Fe_2O_3	0,00059
Acido titanico	TiO_2	0,00002
Silice	SiO_2	0,07336
		0,16552
Residuo dei solfati pesato direttamente		0,16480
Differenza		0,00072

L' acqua dei Bagnoli da noi analizzata è veramente notevolissima per la sua composizione e degna della più grande considerazione sia dal punto di vista chimico che da quello terapeutico.

Essa, pel suo piccolissimo residuo fisso, appartiene a quella classe di acque che chiamavansi una volta, e a torto, indifferenti, e che adesso si classificano invece come oligometalliche e che hanno in questi ultimi tempi acquistato tanta importanza in medicina. A questo tipo di acque appartengono quella celebratissima di Fiuggi in Italia; quelle di Plombières, Sail-les-Bains, Bains-en-Vosges, Luxeuil, Le Mont Dore in Francia, Chaudfontaine in Belgio, Gastein in Austria, Schlangenbad e Wildbad in Germania, Ragaz in Svizzera per non citare che le più note. All' acqua di Fiuggi somiglia sotto vari punti di vista l'acqua nostra ed è a credersi che essa possa avere anche tutte le medesime indicazioni che rendono quella così pregiata. L'acqua dei Bagnoli è poi come tutte le acque del Monte Amiata, eccezionalmente pura, è del tutto abatterica ed è perciò che si può affermare senza tema di essere smen-

titi, tenuto conto che è piacevole al gusto, è bene aerata e contiene una discreta quantità di anidride carbonica, che essa potrà servire come eccellente acqua da tavola. La quantità di ferro che contiene, non grande in vero, ma nondimeno tale che può riescire sensibile al gusto e che trovasi in condizioni eccezionalmente favorevoli per il piccolo contenuto in altri sali, spiegherebbe anche la sua azione, che viene attestata dai medici, contro l'anemia, la clorosi, quale ricostituente. Così pure gli altri sali, come i bicarbonati di calcio e di magnesio, i sali alcalini, compresi quelli di litio, possono dare spiegazioni di altri effetti terapeutici che per quest'acqua si sono constatati.

Ma la specialità più importante dell'acqua dei Bagnoli è la forte quantità di silice che contiene: come abbiamo accennato essa è una delle più silicifere per la quantità assoluta, è la più silicifera per la quantità relativa di silice contenuta, la metà quasi del residuo fisso. Ora sulle acque silicifere si è cominciato a studiare in questi ultimi anni. In Italia è merito del ch.mo prof. Pietro Spica di avere richiamato l'attenzione dei chimici e dei medici sopra questo costituente di alcune acque. Egli nella relazione sulla sua analisi dell'acqua di Monte di Malo [1], acqua in cui trovò gr. 0,0218 di silice per litro, così si esprime: *Io credo debbasi avere speciale riguardo alla dose eccessiva di silice alla quale, secondo me devesi l'azione antilitiaca, affermata e indubbiamente constatata nell'acqua di Fiuggi.....*

Nell'acqua dei Fiuggi, la rinomata azione antilitiaca, se non dipende dalla piccolissima quantità di vanadio, e su ciò nulla puossi pel momento asserire, deve avere intima relazione con la presenza di dose relativamente enorme di silice, sul cui stato nell'acqua e sulla cui azione nell'organismo, poco è veramente noto finora.

In Francia si è cominciato a studiare seriamente l'azione delle acque silicifere. Il sig. Champouillon già sino dal 1881 in un suo resoconto sull'azione dell'acqua di Luxeuil [2], affermò che le acque silicifere producono eccellenti effetti nelle leucorree, nel catarro vescicale, nella renella, e anche usate esternamente per molte malattie della pelle; inoltre egli asserisce che nelle regioni dove le acque potabili sono silicifere gli abitanti non presentano che

[1] P. Spica. Sull'acqua minerale di Monte di Malo. Gazzetta chimica italiana, t. XXII, parte I, pag. 354, anno 1894.

[2] Union Médicale. Année 35ª, 29 luglio 1881.

raramente casi di dermatosi acute o croniche. In un altro lavoro assai importante e recente del dott. Felix di Bruxelles [1] sull'azione antisettica e terapeutica delle acque minerali naturali silicate, vien detto che l'azione e l'uso terapeutico di queste acque, visti i risultati importanti ottenuti nelle affezioni della pelle e in quelle degli organi genitali delle donne, nelle cure fatte alle stazioni termali di Sail-les-Bains, Plombières, Bains-en-Vosges, Chaudfontaine, etc. meritano di essere studiati e seriamente apprezzati dal mondo medico. Egli riporta molte osservazioni proprie e di altri medici e conclude che sembra dimostrato che le acque minerali oligometalliche, debbano la loro virtù antisettica, antifermentativa ed antiputrida alla silice o ai silicati che contengono, ed insiste, vista l'importanza dei resultati ottenuti, sulla necessità di proseguire lo studio e le applicazioni terapeutiche delle acque minerali silicifere.

Noi ci auguriamo che anche in Italia che ne è così ricca, si facciano studi accurati e profondi sulle acque silicifere, e saremmo veramente lieti se questi studi venissero intrapresi dagli egregi sanitari del Monte Amiata.

Concludendo, l'acqua dei Bagnoli si può classificare tra le oligometalliche silicifere da un lato, e tra le bicarbonato calciche ferruginose dall'altro; la presenza dei sali alcalini e di quella del litio aggiunge pregio ad essa considerata sotto il secondo punto di vista. La sua straordinaria purezza, il suo grato sapore, la buona aerazione, il contenuto in anidride carbonica la fanno ritenere come una eccellente acqua di tavola. D'altra parte la sua leggera termalità sarebbe una buona indicazione per il suo uso in alcune malattie dello stomaco per una cura fatta sul luogo.

D'altra parte la sua somiglianza con acque celebrate come quella di Fiuggi, la presenza di quantità non indifferente di ferro, le prove terapeutiche sin qui fatte, inducono a credere e dimostrano che l'acqua dei Bagnoli debba riuscire utilissima nelle malattie che si riferiscono alla diatesi urica, nell'anemia, nella clorosi. L'elevata quantità di silice, perchè si tratta dell'acqua più silicifera che si conosca, suggeriscono e consigliano nuove applicazioni che ci auguriamo sieno tali da rendere sempre più conosciuta e famosa l'acqua dei Bagnoli.

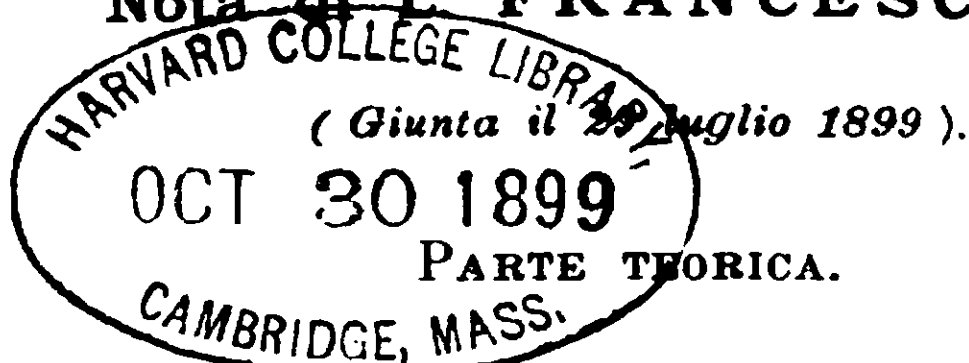
Padova — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Loglio 1899.

[1] La Révue médicale, 15 giugno 1898.

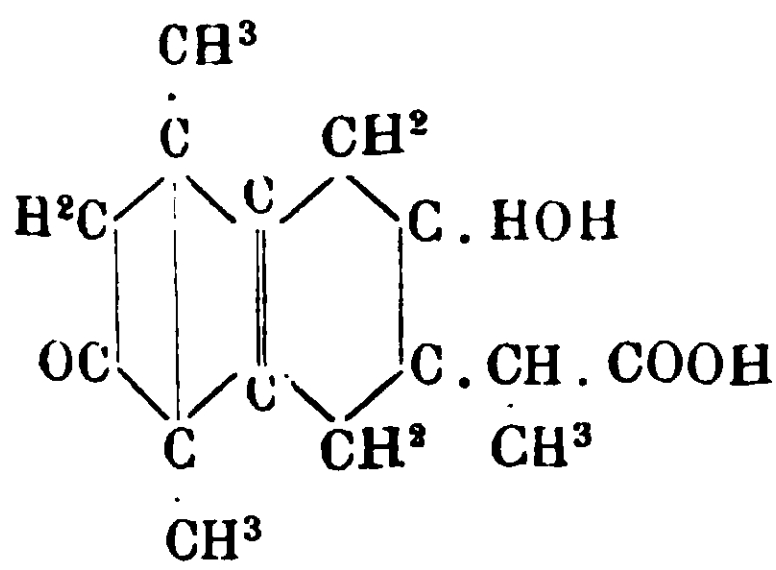
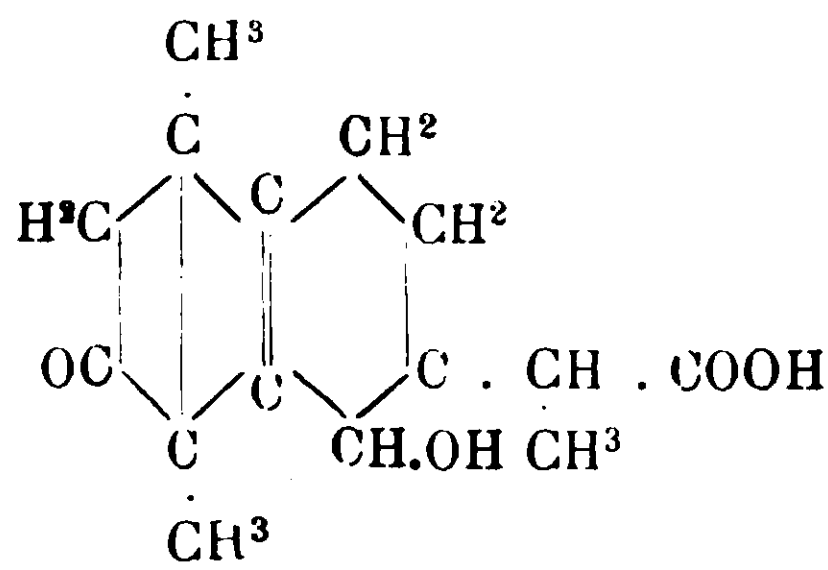
Sulla costituzione degli acidi Santonico e Metasantonico, e della Metasantonina;

Nota di L. FRANCESCONI.

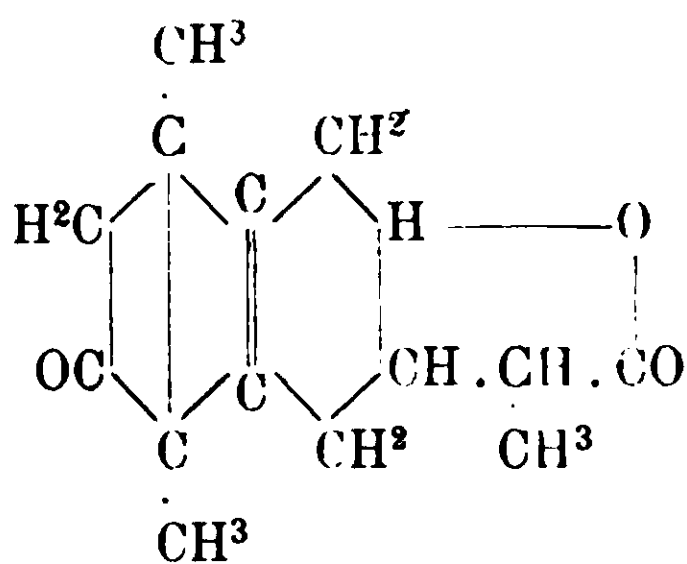
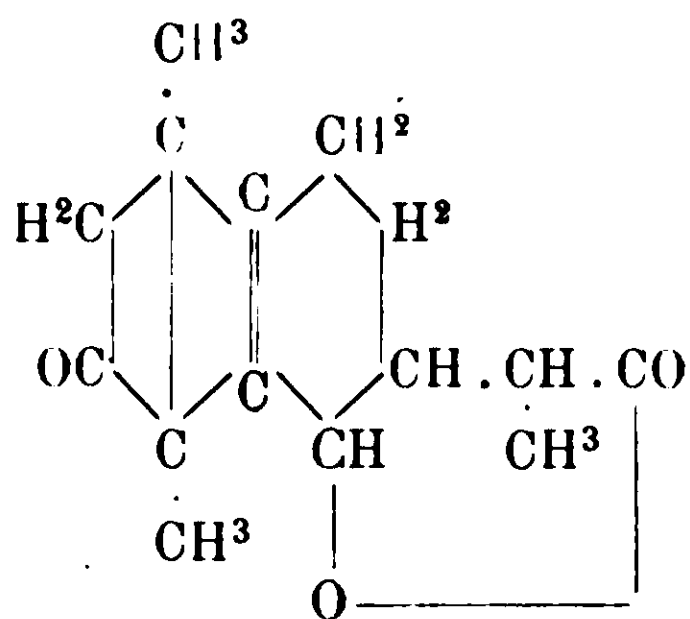
(*Giunta il 29 luglio 1899*).

PARTE TEORICA.

La formula di costituzione della santonina e per conseguenza del prodotto immediato dell'azione degli alcali sulla medesima, l'acido santoninico, veniva stabilita per una serie di numerose ricerche analitiche eseguite in questo Istituto chimico dal Cannizzaro e dai suoi allievi [1]. Tali ricerche, mentre arricchivano la chimica organica di un grande numero di interessanti composti, offrivano contemporaneamente un raro esempio di indagine, poichè per demolizione graduale e progressiva e con reazioni semplici e nette si arrivava per più vie da una sostanza tra le più complesse ai derivati i più semplici.

È da notarsi ancora che l'interpetrazione sicura e giusta di tutti i fatti sperimentali e il rigore logico col quale delle formule dei derivati si risaliva alla formula di costituzione della sostanza madre, rendevano qnesta una delle più sicure tra le formule di costituzione delle sostanze naturali.

Solo nessun fatto autorizzava a fissare la posizione dell'ossidrile alcoolico adiacente alla catena laterale carbossilica, e per conseguenza ne risultavano ugualmente probabili le due formule seguenti per l'acido santoninico

```
        CH³                              CH³
         .                                .
         C    CH²                         C    CH²
H²C ⁄  | ╲ C ⁄   ╲ C . HOH         H²C ⁄  | ╲ C ⁄   ╲ CH²
   |   |    ‖      |                  |   |    ‖      |
OC  ╲  |  ⁄ C ╲  ⁄ C . CH . COOH   OC  ╲  |  ⁄ C ╲  ⁄ C . CH . COOH
         C    CH²    CH³                  C    CH.OH CH³
         .                                .
        CH³                              CH³

             I.                                II.
```

[1] La storia di tali ricerche si trova riassunta nella Parte storica della memoria " Sui

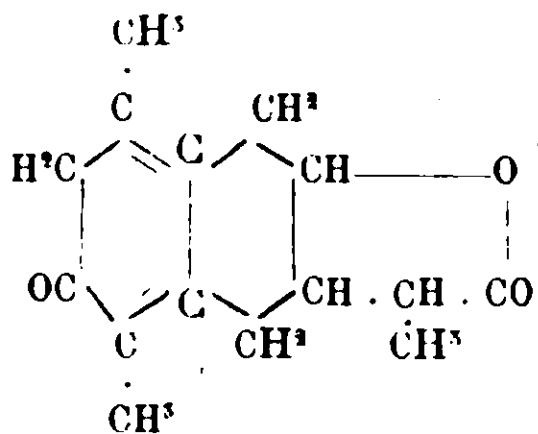
e le corrispondenti per la santonina ([1])

```
       CH³                                 CH³
        .                                   .
        C     CH²                           C     CH²
H²C ⁄ | \ C ⁄ \ H ———— O           H²C ⁄ | \ C ⁄ \ H²
   |   |   ||    |      |             |   |   ||    |
OC \ | ⁄ C \ ⁄ CH . CH . CO         OC \ | ⁄ C \ ⁄ CH . CH . CO
      C     CH²    CH³                    C     CH     CH³  |
      .                                   .     |           |
     CH³                                 CH³    O ——————————

          I.                                   II.
```

Malgrado ciò la formula di costituzione dell'acido santonico, prodotto dell'azione prolungata degli alcali sulla santonina, veniva da me stabilita in una nota " sui derivati per ossidazione dell' acido santonico „ ([2]) derivandola dalla I^a^ delle due ugualmente probabili per la santonina. Ma nella suddetta nota accennavo soltanto ad alcune delle ragioni che mi inducevano a sceglierla, riserbandomi di discuterla più ampiamente in seguito, come ora intendo di fare con l'aiuto di altri fatti, insieme con le formule dell' acido metasantonico e della metasantonina.

Pertanto la discussione delle formule di questi derivati ha pure

quattro acidi santonosi e sulle due nuove santonine „ del Dott. A. Andreocci. Regia Acc. Lincei, anno 1895, Serie 5ª, vol. II.

([1]) Sebbene la formola con i doppi legami

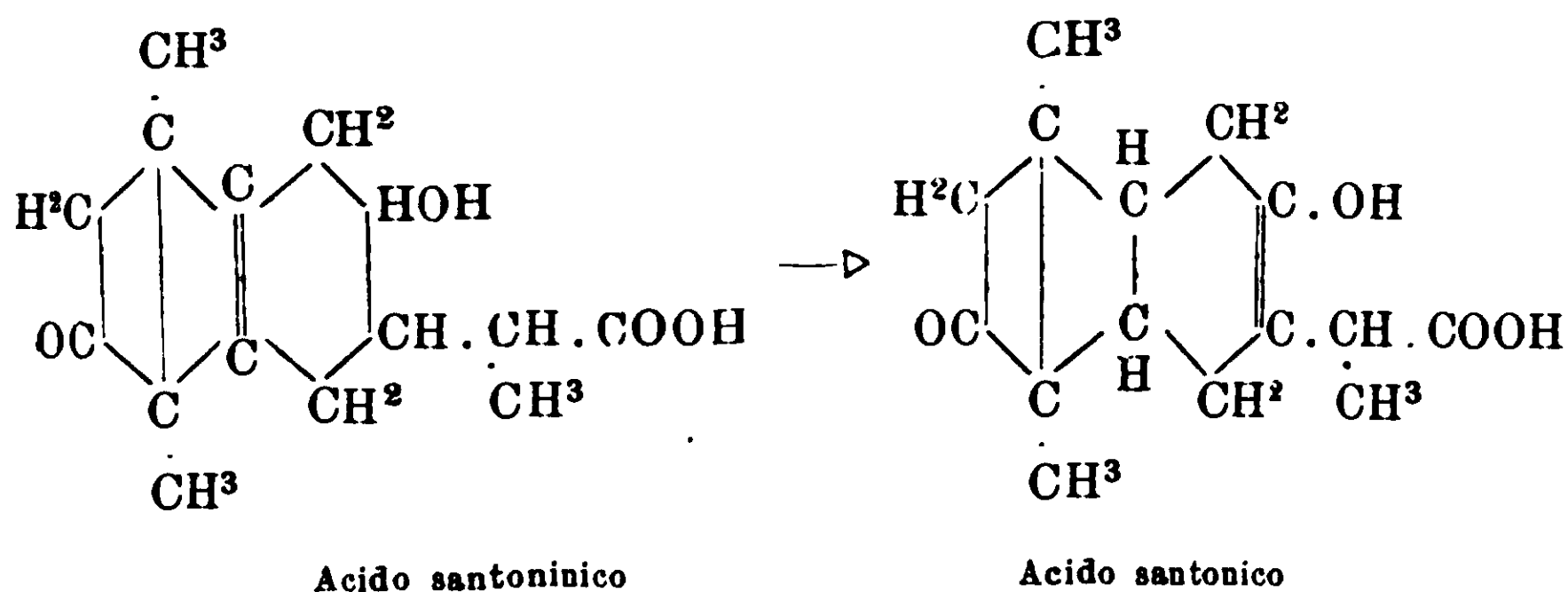
```
           CH³
            .
            C      CH²
   H²C ⁄ \\ C ⁄ \ CH ———— O
      |      |     |       |
   OC \ ⁄ C \ ⁄ CH . CH . CO
          C     CH²    CH³
          .
         CH³
```

adottata per questa sostanza in alcune memorie, non racchiuda principalmente che un concetto teorico diverso da quello della formula qui sostituita, pure mi sembra che questa ne rappresenti meglio il comportamento e specialmente l'attitudine ad addizionare due soli atomi di bromo, e la trasformazione nel composto a nucleo tetrametilenico: l'acido santonico.

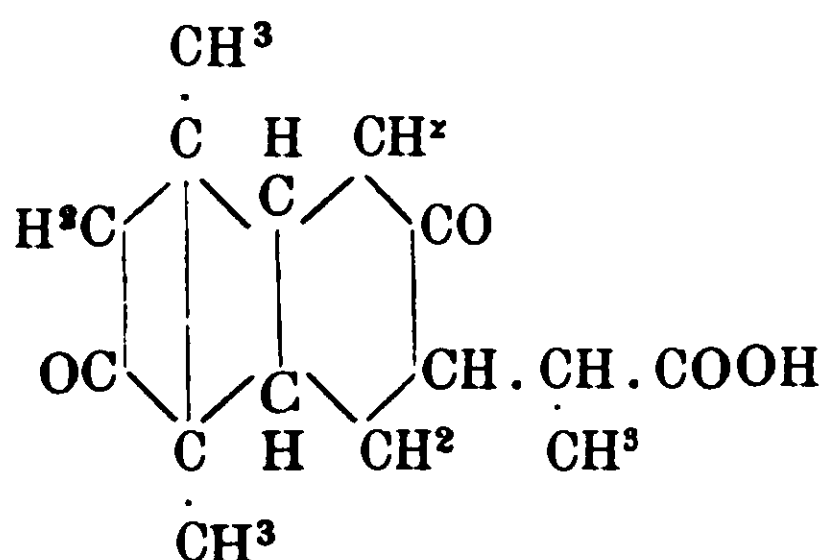
([2]) L. Francesconi, R. Acc. Lincei, vol. V, som. 2°, serie 5ª, fasc. 6°, pag. 214.

interesse per la costituzione della santonina, che risulta in definitiva completamente dimostrata.

Acido santonico.

Il comportamento dell'acido santonico si spiega in modo semplice ammettendo che per l'azione prolungata degli alcali sull'acido santoninico si sposti il doppio legame verso la catena laterale carbossilica, fra questa e l'ossidrile

```
      CH³                                        CH³
       .                                          .
       C     CH²                                  C   H   CH²
     / | \ C / \                               /  | \ C  /  \
 H²C   |   ||    HOH                       H²C    |    |      C.OH
   |   |   ||     |                 —▷       |    |    |      ||
 OC    |   C      CH.CH.COOH                 OC   |    C      C.CH.COOH
     \ | /   \  /                              \  | /  H  \  /
       C      CH²   CH³                           C        CH²   CH³
       .                                          .
      CH³                                        CH³

      Acido santoninico                          Acido santonico
```

L'acido santonico sarebbe perciò un γ ossiacido non saturo il quale come tutti gli ossiacidi con l'ossidrile nel carbonio legato per doppio legame reagirà normalmente nella forma tautomerica di aeido γ chetonico

```
           CH³
            .
            C   H   CH²
          / | \ C  /  \
     H²C    |   |      CO
       |    |   |      |
     OC     |   C      CH.CH.COOH
          \ | /   \  /
            C  H   CH²    CH³
            .
           CH³
```

Il fatto che per azione degli alcali si determini nell'acido santoninico l'emigrazione del doppio legame si potrebbe ammettere, prescindendo da qualunque altra ragione, basandosi soltanto sui

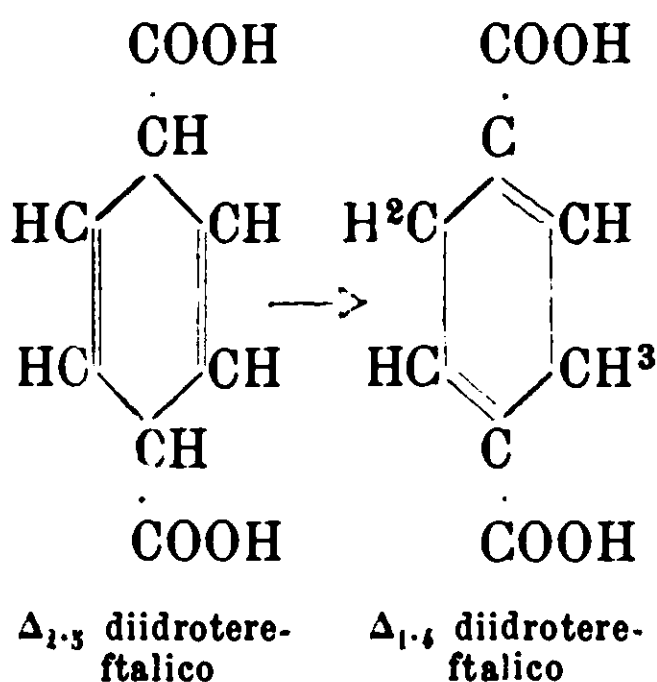
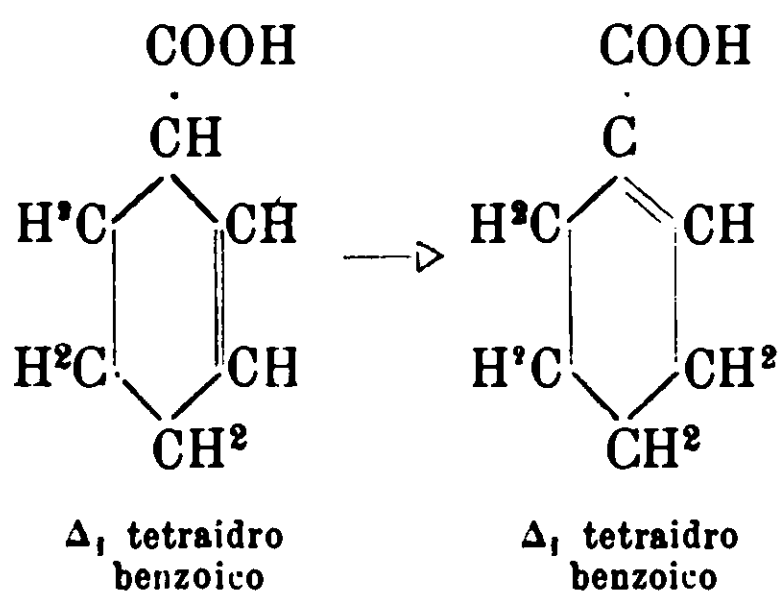
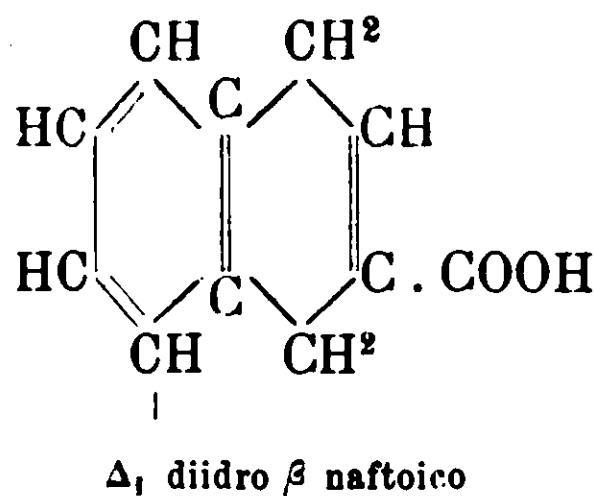
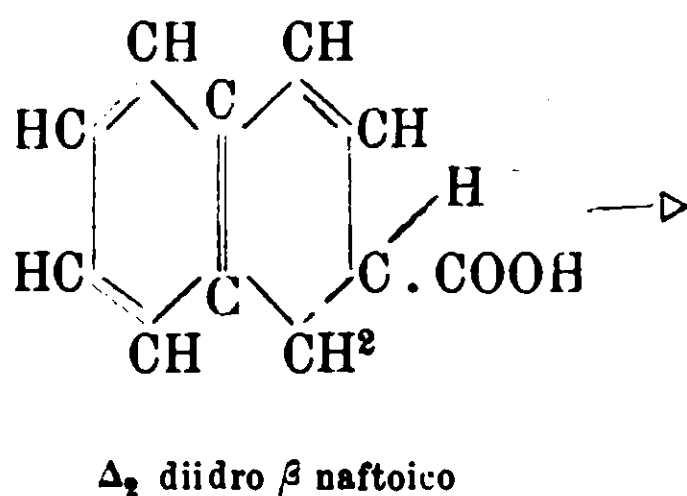
risnltati dei numerosi e magistrali lavori del R. Fittig [1] sugli acidi non saturi della serie grassa, e del v. Baeyer [2] sugli acidi bibasici non saturi della serie grassa e gli acidi idrogenati derivati dal benzolo e dalla naftalina.

Da questi lavori risulta evidente che l'azione specifica degli alcali allorchè determinano la trasformazione di un acido nel suo isomero è di spostare il doppio legame, il quale va ordinariamente verso i carbossili, come ad esempio nei casi seguenti:

$CH^3.CH^2.CH{=}CH.CH^2.COOH \longrightarrow CH^3.CH^2.CH^2CH{=}CH.COOH$ [3]

acido idrosorbinico — acido n. bntilen acetico

Δ_1 tetraidro benzoico → Δ_1 tetraidro benzoico

$\Delta_{1.5}$ diidrotereftalico → $\Delta_{1.4}$ diidrotereftalico

Δ_2 diidro β naftoico → Δ_1 diidro β naftoico [4]

[1] R. Fittig, Berichte 24, pag. 82 — Annalen 283, pag. 47-269 — 299, pag. 10.

[2] v. Baeyer, Annalen 245. pag. 103 — 251, pag. 257 — v. Baeyer nnd Rupe, Annalen 256, pag. 1 — v. Baeyer nnd Herb, Annalen 258, pag. 1 — 258, pag. 145 — 266, pag. 169 — 269, pag. 145.

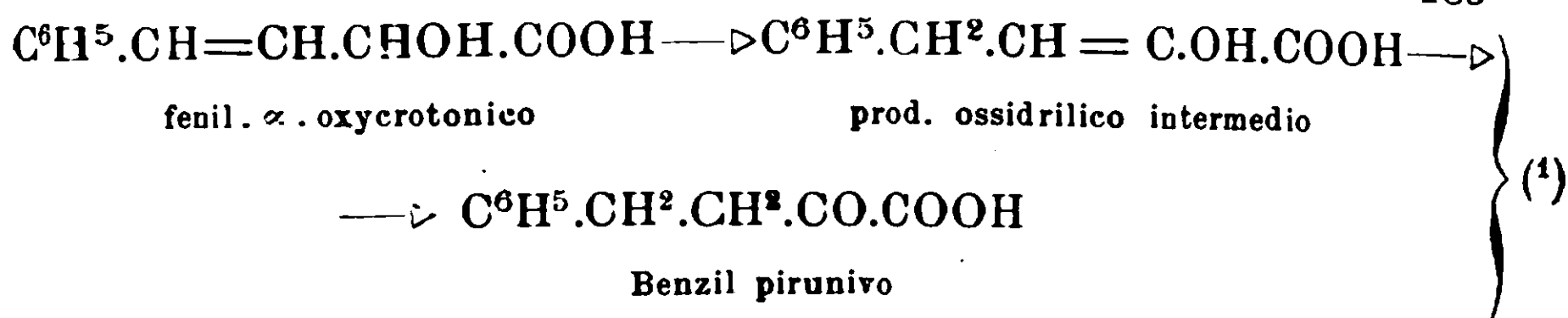
[3] Fittig, Ann. 283, pag. 47, 269.

[4] Aschan, Ann. 271, pag. 268 — v. Baeyer, Ann. 251, pag. 272; 258, pag. 148; 269, pag. 145, 170; 266, pag. 169.

$C^6H^5.CH{=}CH.CHOH.COOH \longrightarrow C^6H^5.CH^2.CH = C.OH.COOH \longrightarrow$

fenil . α . oxycrotonico — prod. ossidrilico intermedio

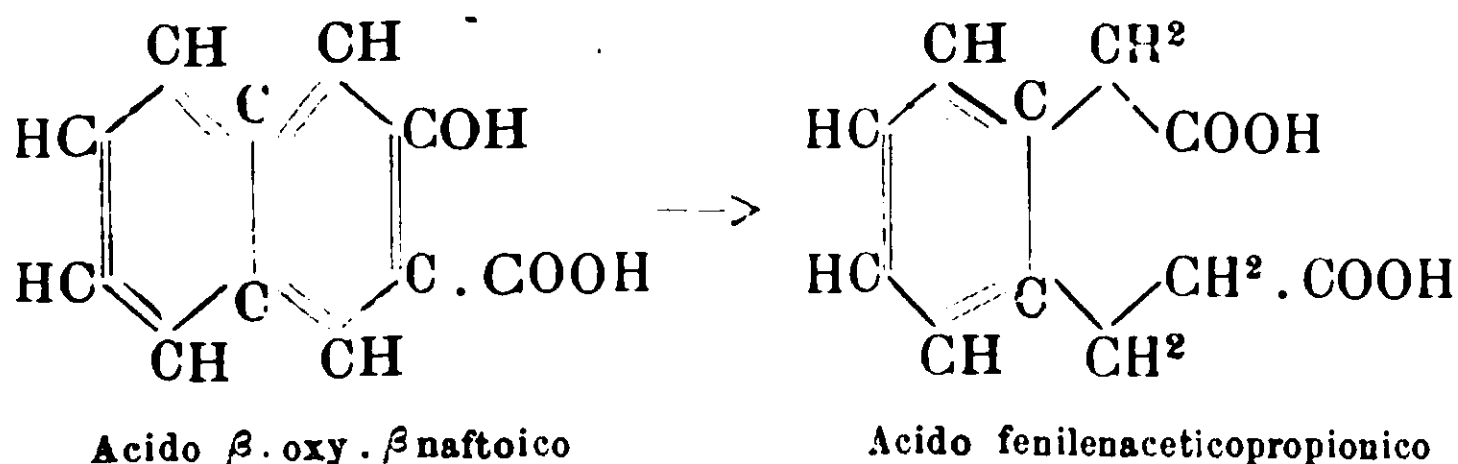
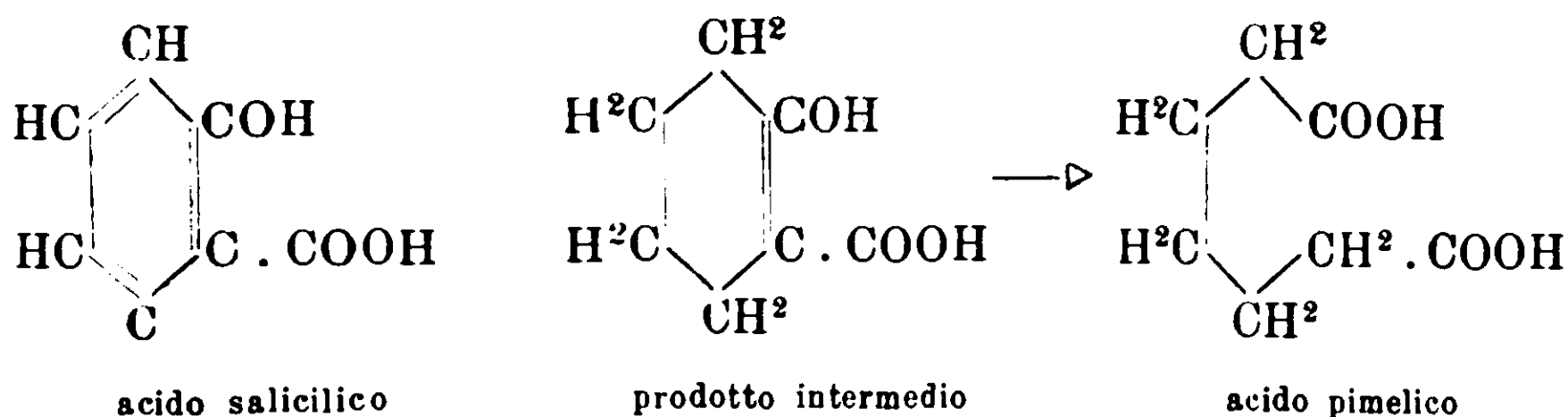
$\longrightarrow C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.COOH$ (1)

Benzil pirunivo

Inoltre se si considera che per ridnzione degli acidi *salicilico, metilsalicilici*, β . *oxy* . β . *naftoico* e β . *oxy* . α . *naftoico* in soluzione alcalina si ottengono gli acidi *pimelico, metilpimelici, fenilenacetico propionico* ecc. (2) si deve ammettere che i prodotti di riduzione intermedî ossia gli ossiacidi aventi il doppio legame tra l'ossidrile ed il carbossile, si formino di preferenza e siano perciò i più stabili fra tutti gli altri tetraidroderivati:

```
      CH                 CH²                    CH²
HC ⁄   \ COH        H²C ⁄  \ COH           H²C ⁄  \ COOH
  |     ||            |     ||      —▷       |
HC \   / C . COOH   H²C \  / C . COOH      H²C \  / CH² . COOH
      C                 CH²                     CH²
```

acido salicilico — prodotto intermedio — acido pimelico

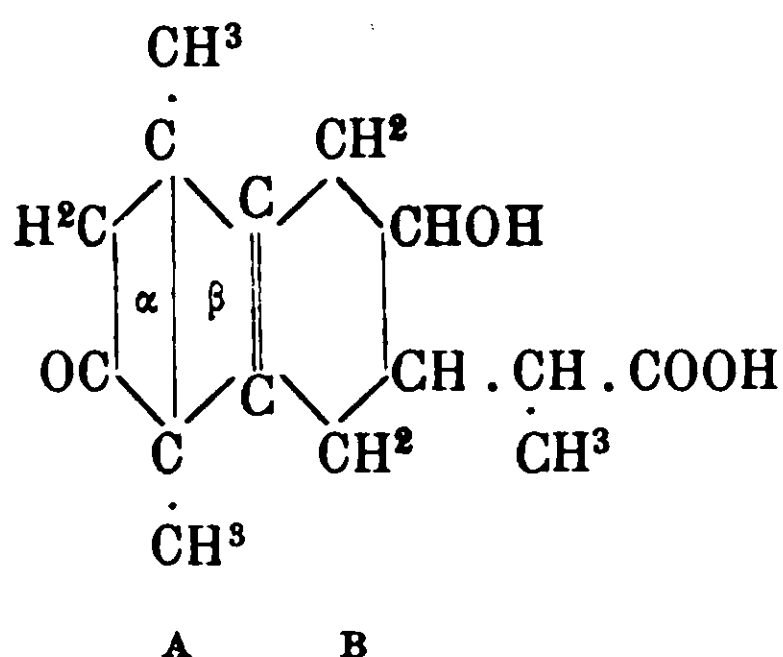
```
    CH    CH                      CH    CH²
HC ⁄  \ C ⁄  \ COH            HC ⁄  \ C ⁄  \ COOH
  ||     |    ||       ——>      ||     |
HC \  / C \  / C . COOH       HC \  / C \  / CH² . COOH
    CH    CH                      CH    CH²
```

Acido β . oxy . β naftoico — Acido fenilenaceticopropionico

Ma oltre che da queste considerazioni la formula dell'acido santonico verrà più evidentemente dimostrata dalla comparazione simultanea delle formule e del comportamento dei derivati a tipo acido santonico, con le formule ed il comportamento dei derivati a tipo acido santoninico risp. santonina. Risulta , come ora si vedrà , la struttura di questi due tipi essenzialmente diversa, quanto è necessario per spiegare la differenza considerevole nel loro modo di comportarsi.

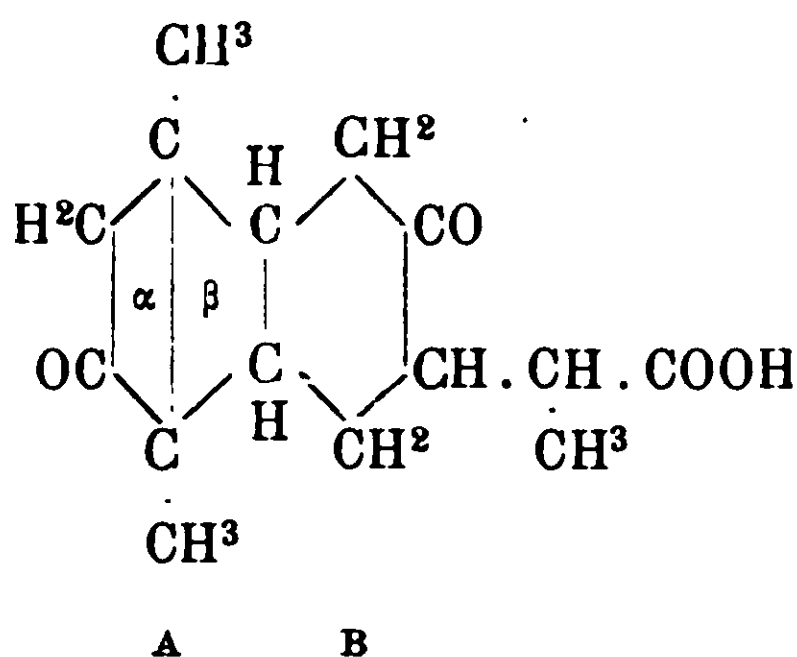
(1) Fittig, Ann. 299, pag. 10.

(2) Einhorn und Lumsden, Ann. 286 pag. 257; Einhorn Ann. 295 pag. 173.

Difatti nella formula dell'acido santoninico

```
            CH3
             .
             C     CH2
    H2C  /  | \ C /  \ CHOH
       |  α | β ||     |
       |    |   ||     |
    OC   \  |  / C \  / CH . CH . COOH
             C      CH2     .
             .             CH3
            CH3

            A        B
```

si hanno due nuclei esacarbonici aliciclici A . B con due atomi di carbonio comuni riuniti per doppio legame. Il nucleo A comprende un nucleo (α) tetrametilenico chetonico, ed un nucleo (β) tetrametilenico non saturo; l'altro nucleo B (tetraidrogenato) comprende in sè il tipo di γ ossiacido.

Nella formula dell'acido santonico

```
            CH3
             .
             C   H  CH2
    H2C  /  | \ C /  \ CO
       |  α | β |     |
       |    |   |     |
    OC   \  |  / C \  / CH . CH . COOH
             C   H  CH2      .
             .              CH3
            CH3

            A        B
```

invece si hanno i due nuclei esacarbonici A B con i due atomi di carbonio comuni riuniti per legame semplice. Il nucleo A comprende *due* nuclei tetrametilenici saturi, uno (α) chetonico preesistente nell'acido santoninico, e l'altro (β) che si costituisce per l'emigrazione del doppio legame.

Nel nucleo B (esaidrogenato) al tipo di γ ossiacido si sostituisce il tipo di acido γ chetonico.

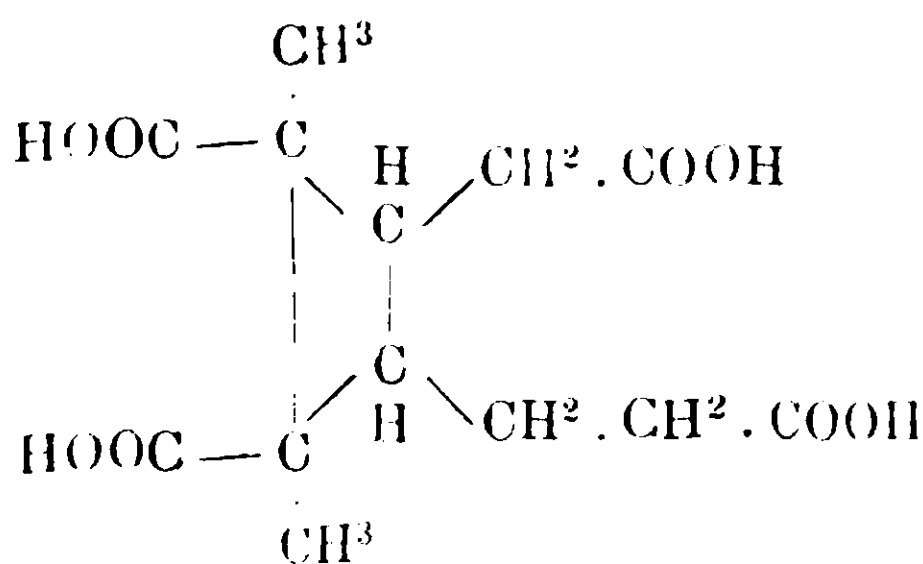
Acido metasantonico.

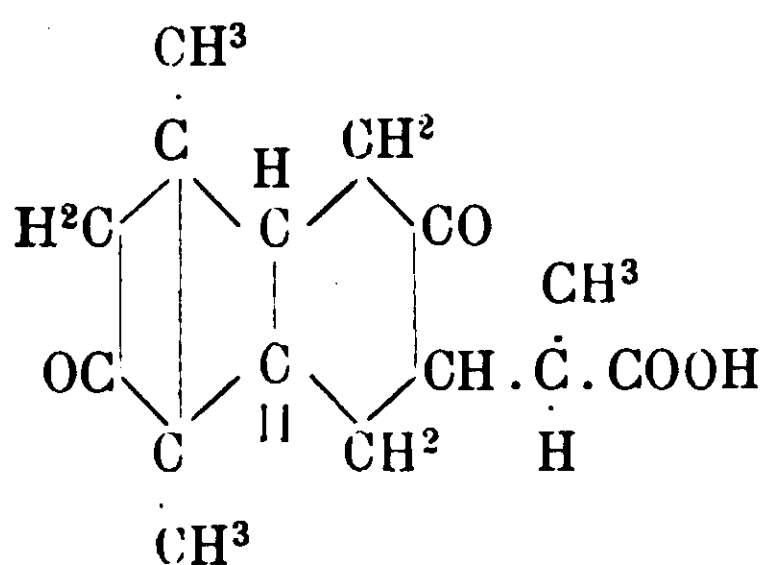
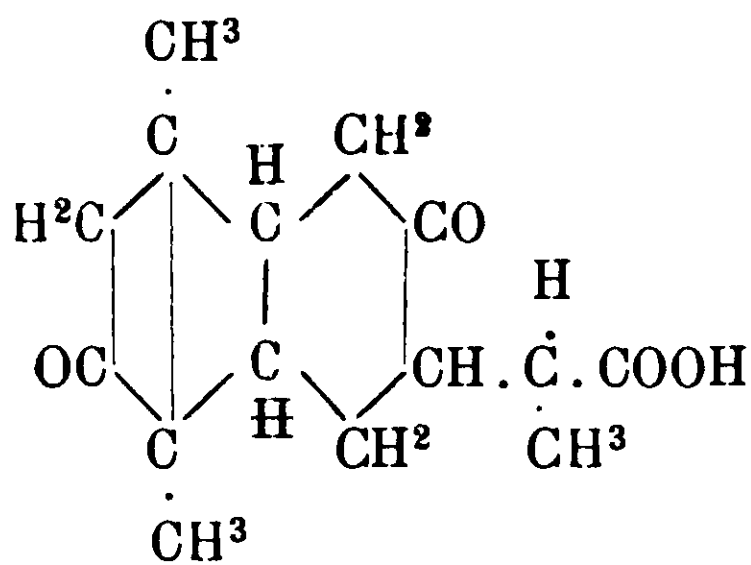
L'acido metasantonico è un isomero dell'acido santonico. Esso si ottiene direttamente per riscaldamento prolungato della soluzione di questo acido nell'acido acetico glaciale, ed indirettamente per azione degli alcali caustici sulla *metasantonina* e sul *biacetilmetasantonico.*

I due acidi santonico e metasantonico si rassomigliano talmente nei loro caratteri fisici: punto di fusione, solubilità nei varî solventi ecc. che per distinguerli devesi ricorrere alla misura delle forme cristalline e dei poteri rotatori alquanto differenti, ed alla determinazioue dei punti di fusione dei rispettivi eteri composti. Inoltre hanno identico il comportamento con i diversi reagenti chimici ad es.: l'*idrossilammina,* l'*anidride acetica*, il *cloruro di acetile,* il *cloruro di fosforo,* l'*acido solforico concentrato* ecc. di modo che non si ha ragione alcuna per attribuire ad essi una formula di costituzione diversa, e non rimane che ammettere il caso di una stereoisomeria.

Si aggiunga inoltre che il modo di origine dell'acido metasantonico parla pure a favore di tale ipotesi, poichè l'azione degli acidi ed il riscaldamento a temperatura elevata, sono le condizioni più opportune per la trasformazione dei composti stereoisomeri.

Finalmente il fatto di capitale importanza che da entrambi gli acidi si ottiene *l'identico prodotto di ossidazione*, al quale, come si vedrà in seguito, devesi assegnare la seguente formula

```
            CH³
HOOC — C
           |  \    H    /CH² . COOH
           |     C /
           |      |
           |      |
           |      C
           |  /   H  \CH² . CH² . COOH
HOOC — C
            CH³
```

dimostra che la loro differenza sta molto probabilmente nella ca-

tena laterale carbossilica la quale contenendo un atomo di carbonio asimmetrico può dar luogo alla esistenza dei due steroisomeri

```
      CH3                                   CH3
       .                                     .
       C    H  CH2                           C    H  CH2
H2C /|\  C  /\ CO                     H2C /|\  C  /\ CO
   |  |  |    |     CH3                  |  |  |    |      H
   |  |  |    |      .                   |  |  |    |      .
 OC \|/  C \/ CH . C . COOH            OC \|/  C \/ CH . C . COOH
       C   ||  CH2   H                       C   H  CH2    CH3
       .                                     .
      CH3                                   CH3

             I.                                  II.
```

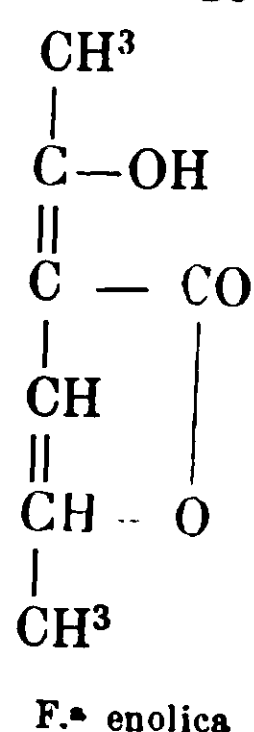
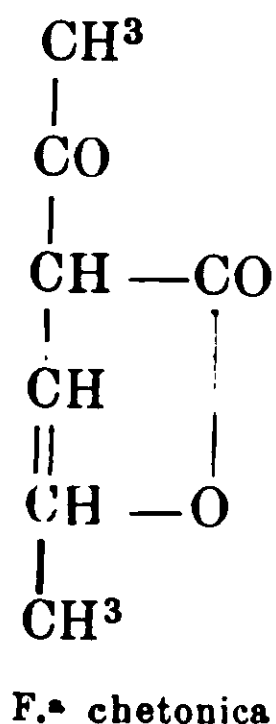
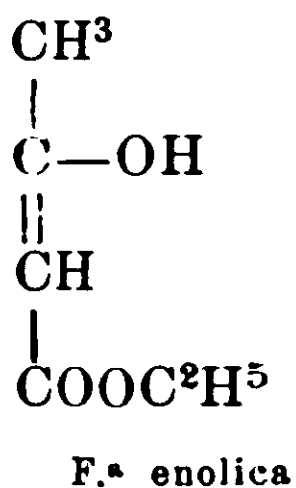
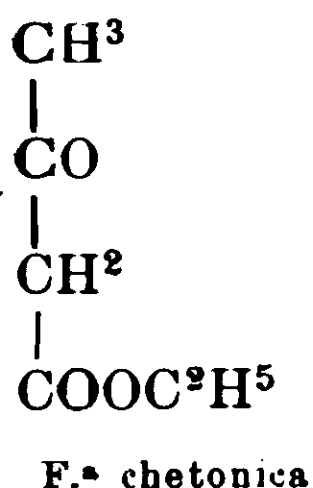
E con ciò si interpetra facilmente l'identità del comportamento chimico ed insieme la leggera differenza in tutte le proprietà fisiche, compreso il potere rotatorio, che presentano tanto gli acidi quanto i rispettivi derivati. Difatti i due stereoisomeri hanno sei atomi di carbonio asimmetrici, ma essendo speculari per quello soltanto che è nella catena laterale, il loro potere rotatorio deve risultarne differente ma non deve necessariamente essere inverso [1].

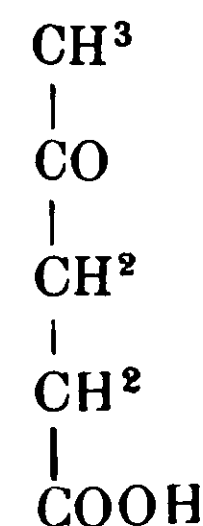
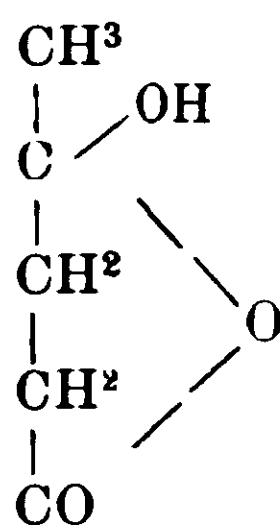
Forme tautomere degli acidi santonico e metasantonico.

Il comportamento di questi due acidi rassomiglia a quello degli acidi γ e δ chetonici ed aldeidici della serie grassa e derivati analoghi della serie aromatica e si spiega facilmente ammettendone la esistenza in diverse forme tautomere.

Ora è noto che mentre gli acidi β chetonici esistono nelle due forme desmotropiche di acidi β chetonici e di β ossiacidi non saturi

(1) Nel seguito di questa memoria distinguerò l'acido santonico con la prima configurazione ed il metasantonico con la seconda, ma sopprimerò la disposizione dei gruppi intorno al carbonio asimmetrico della catena laterale allorchè dovrò indicare entrambi gli acidi ed i rispettivi derivati.

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
CO	$C—OH$	CO	$C—OH$
CH^2	CH (=)	$CH—CO$	$C—CO$ (=)
$COOC^2H^5$	$COOC^2H^5$	CH	CH
		$CH—O$ (=)	$CH—O$ (=)
		CH^3	CH^3
F.ª chetonica	F.ª enolica	F.ª chetonica	F.ª enolica

(queste due forme recentemente vennero separate l'una dall'altra nell'etere acetacetico per mezzo della combinazione con la benzalanilina da R. Schiff ([1]) ; ed allo stato libero nei β chetolattoni e nell'etere diacetilsuccinico da L. Knorr ([2])).

invece gli acidi γ chetonici della serie grassa ad esempio l'acido *levulinico* ([3]) e suoi *omologhi*, si ammette che esistano nelle forme tautomere di acidi chetonici e di ossilattoni

CH^3	CH^3
CO	C (—OH, —O—)
CH^2	CH^2
CH^2	CH^2
$COOH$	CO (—O—)
F.ª chetonica	F.ª ossilattouica

al fine di spiegarne l'attitudine a dare l'idrazone e l'ossima, il lattone ed un derivato acetilico neutro e stabile all'azione dell'acqua ([4]).

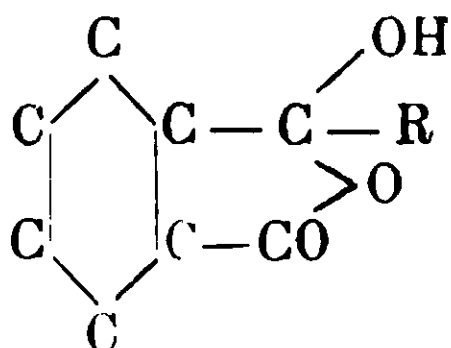
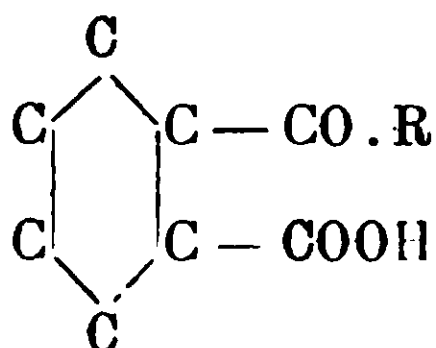
([1]) Berichte 31, pag 205.

([2]) Ann. 293 pag. 70; 303 pag. 134; 306 pag. 332.

([3]) Bredt Ann. 236 pag. 225; 256 pag. 314.

([4]) Devesi però osservare che solamente l'acido levulinico dà tutti questi derivati e che lo studio dei suoi omologhi è affatto incompleto. Nella loro letteratura si trova soltanto che gli acidi: α *metillevulinico* (Zanetti, Gazzetta chimica, voi. VI, pag. 285) ed α *dimetillevulinico* (Anschutz Gillets Ann. 247, pag. 103) dànno il fenilidrazone; e gli acidi: α *etil-*

Nelle stesse forme tautomere

```
     C                               C      ,OH
  C/ \C — CO.R                    C/ \C — C — R
  |    |                          |    |    >O
  C\  /C — COOH                   C\  /C—CO
     C                               C
```

si ammette che esistano anche gli acidi γ o δ aldeidici e chetonici derivati della serie aromatica ([1]) come ad es. gli acidi: *opianico*, *ftalaldeidico*, *naftalaldeidico*, *o.acetofenoncarbonico* ecc. perchè dall'acido opianico si ottiene l'ossima e l'ossimanidride ([2]), un derivato acetilieo neutro e stabile all'azione dell'acqua ([3]) e due serie di eteri ([3]); dall'acido ftalaldeidico ([4]) e naftalaldeidico ([5]) l'ossima, l'ossimanidride ed il derivato acetilico; e finalmente dall'acido o.acetofenoncarbonico ([6]), l'ossima ed ossimanidride, l'acetilderivato ed il lattone.

I due acidi santonico e metasantonico mostrano un comportamento simile benchè più complesso di questi acidi γ, δ aldeidici e chetonici, avendo due carbonili in posizione γ e λ ([7]) rispetto al carbossile. Essi, tra gli altri, dànno i seguenti composti:

levulinico (Thorne Soc. 39, pag. 340), *α metillevulinieo* (Bischoff und Walden Ber. 26, 2, pag. 1453), *α dimetillevulinico* (Pinner. Berichte 15, pag. 579) ed *α fenillevulinico* (Erdmaun. Ann. 254, pag. 22) dànno i lattoni se si riscaldano ad elevata temperatnra. Da nessuno di questi acidi si sono ottenuti degli acetilderivati come dall'acido levulinico, e benchè uno studio comparativo di questi acidi chetonici dal punto di vista della esistenza nelle forme tautomere nou siasi ancora fatto, pure sembra che la sostituzione dei radicali alcbilici all'idrogeno dell'acido levulinico mentre influisce poco sulla attitudine a dare la combinazione con la fenilidrazina e ne facilita la trasformazione iu lattone per mezzo del riscaldamento (Bischoff und Walden Berichte 26, 2, pag. 1453) al contrario ne rende più difficile la formazione degli acetilderivati. In altri termini gli omologhi dell'acido levulinico esisterebbero normalmente nella forma chetonica, mentre la forma ossilattonica dalla quale si origina il lattone si costituirebbe soltanto per riscaldamento a temperatura elevata.

(1) C. Liebermann. Ber. 29 pag. 174.

(2) Perkin Soc. 57 pag. 1071.

(3) Wegscheider Monatsh. 3 pag. 337; 18 pag. 254; C. Liebermann und Kleemann, Ber. 20, pag. 882.

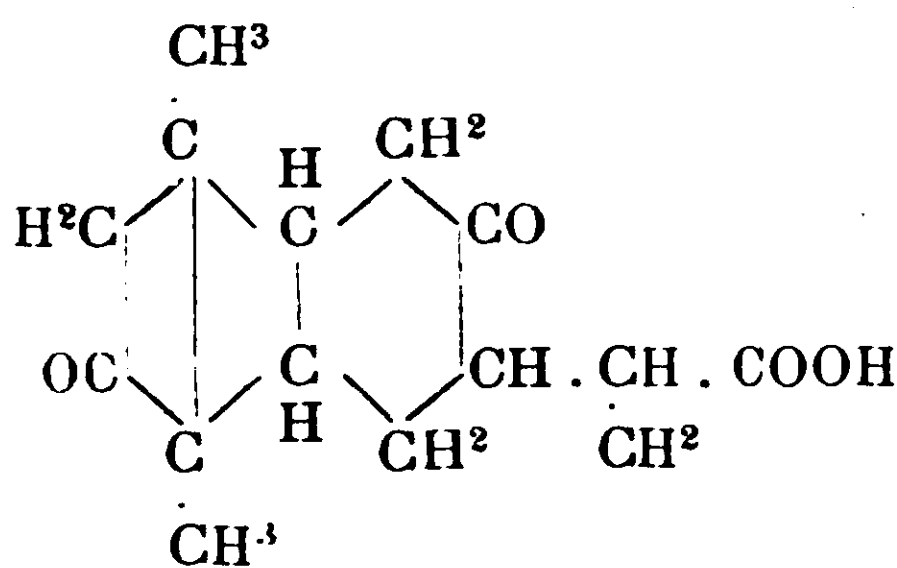
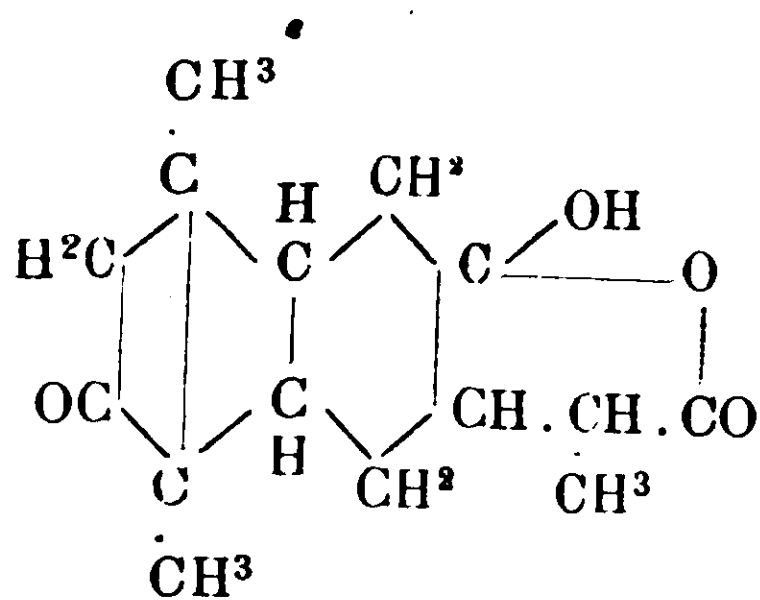
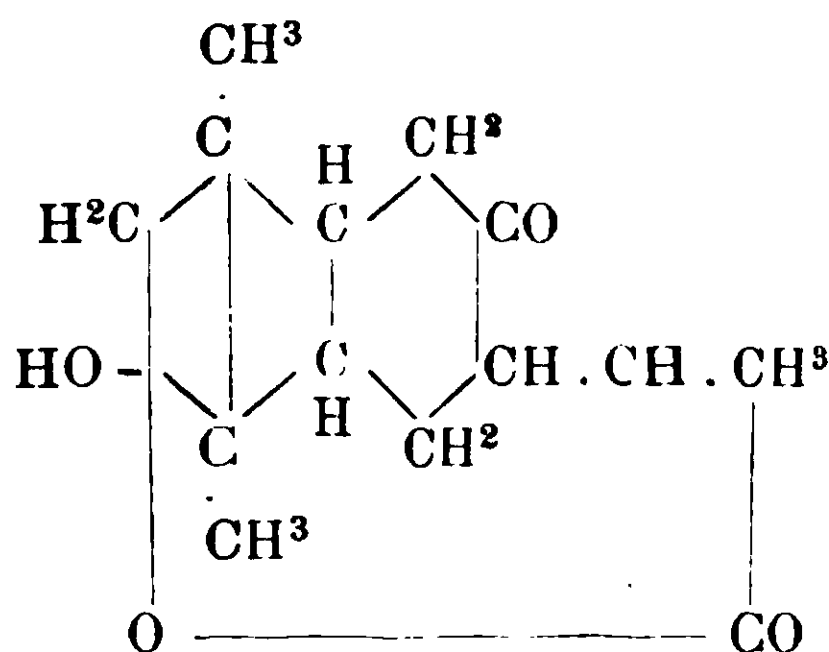
(4) Racine Ann. 239 pag. 85.

(5) Graebe Ann. 276, pag. 1.

(6) Gabriel Berichte 16, pag. 1995; 14 pag. 920; 17 pag. 2522.

(7) Con la lettera γ indico il carbonile in posizione 4 e con λ quello in posizione 7 rispetto al carbossile.

I.° *Monoossime* e *Diossime.*
II.° *Lattone.*
III.° *Monoacetil* e *Diacetilderivati.*
IV.° *Alogenoderivati.*

lo studio dei quali mi ha condotto ad ammetterne l'esistenza nelle tre forme tautomere:

```
        CH3                                        CH3
         .                                          .
         C   H   CH2                                C   H   CH2
H2C   /  | \ C  /  \ CO                    H2C   /  | \ C  /  \ C  / OH
                                                                  \ ------ O
OC  \    |  / C  \   / CH . CH . COOH      OC  \    |  / C  \   / CH . CH . CO
      C    H    CH2      CH2                     C    H    CH2     CH3
      .                                          .
     CH3                                        CH3
        I. Dichetonica                    II. λ chetonica γ ossilattonica

                       CH3
                        .
                        C   H   CH2
             H2C   /    | \ C  /  \ CO

             HO - \     | / C  \   / CH . CH . CH3
                    C     H     CH2             |
                    .                           |
                   CH3                          |
             O -------------------------------- CO

                 III. γ chetonica λ ossilattonica
```

La I rappresenta la forma normale dei due acidi ed è dimostrata dalla esistenza dei composti diossimici. La II si origina nel riscaldamento degli acidi santonico e metasantonico in seno all'acido solforico concentrato, il quale però agendo come disidratante ne determina la formazione del lattone: la *metasantonina.*

La III si origina nel riscaldamento degli acidi in seno all'anidride acetica ed ai derivati alogenati del fosforo, e da essa se ne formano i composti acetilici ed i derivati alogenati.

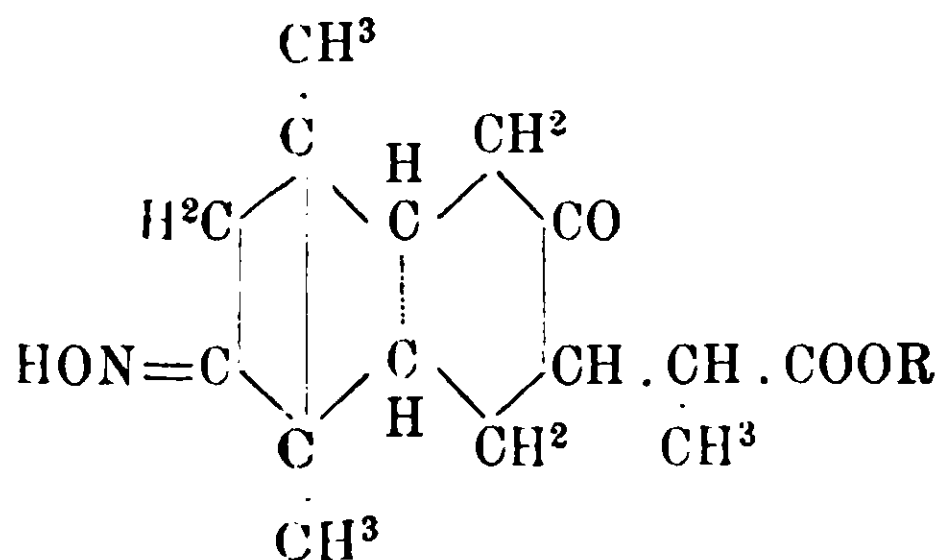
Prima però di venire ad un breve esame delle proprietà di tutti

questi derivati e discutere le ragioni che hanno condotto ad ammettere l'esistenza delle tre forme tautomere degli acidi santonico e metasantonico, osservo che nella loro forma normale dichetonica i due carbonili nelle posizioni γ e λ rispetto al carbossile debbono avere una diversa attitudine a reagire con l' idrossilammina e la fenilidrazina. Ammetto che dei due carbonili, quello in posizione λ appartenente al nucleo tetremetilenchetonico (α) preesistente nella santonina, si manifesti in questi acidi e nei loro derivati con la medesima attitudine a reagirvi come nella santonina. Ritengo pertanto questa reazione un mezzo sicure per diagnosticare la presenza del carbonile suddetto.

Monoossime e Diossime degli acidi santonico e metasantonico.
Monoossime degli eteri.

I due acidi ed i relativi eteri composti riscaldati in soluzione idroalcoolica con eccesso di cloridrato di idrossilammina in presenza di carbonato di calcio, reagiscono con una sola molecola di idrossilammina, e dànno le rispettive *monoossime.*

Queste si ottengouo nello stesso modo e colla stessa facilità della santoninossima e si scindono pure facilmente e nettamente nei loro compopenti allorchè si riscaldano in seno agli acidi diluiti. È perciò evidente che solo il carbonile λ prende parte alla reazione e che la loro formula generale è la seguente

```
              CH3
               |
               C    H   CH2
            /  |  \  C  /  \
       H2C     |     C      CO
          |    |     |      |
  HON=C        |     C       CH . CH . COOR
          \    |  /  H  \  /      |
               C         CH2     CH3
               |
              CH3
```

Se invece si fanno reagire gli acidi in soluzione alcalina con un forte eccesso di cloridrato di idrossilammina e per lungo tempo, allora in seguito alle monoossime si formano le *diossime.*

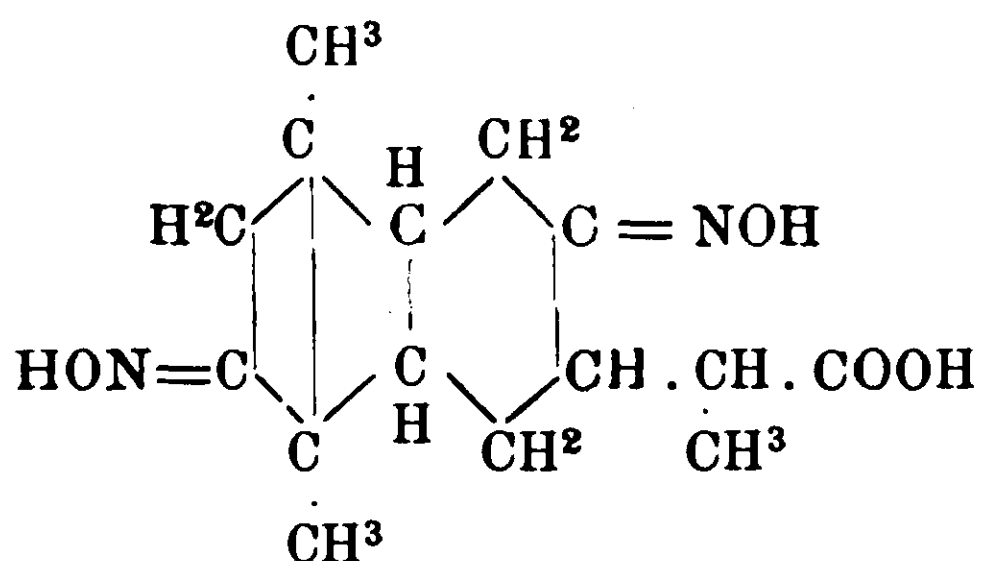
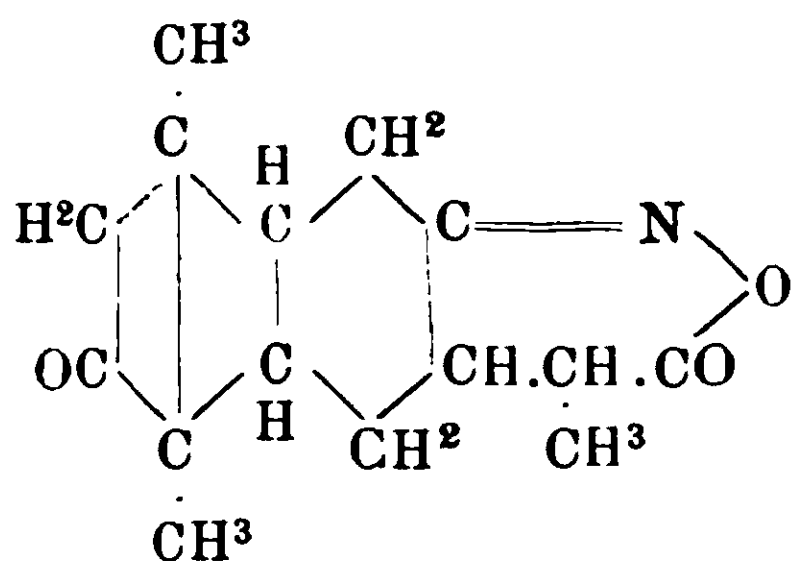
Io queste condizioni reagisce con l'idrossilammina anche il carbonile γ.

Riscaldando ora questi composti diossimici con gli idracidi diluiti, si ha in soluzione l' idrossilammina e si ottengono composti *vischiosi azotati.* Le diossime dunque, a differenza delle monoossime, non presentano la decomposizione netta nei componenti primitivi, ed è molto probabile che gli acidi diluiti mentre idrolizzano il gruppo ossimico in posizione λ, determinino la formazione di una ossimanidride tra il carbossile ed il gruppo ossimico nella posizione γ, ciò che sempre si verifica nelle ossime degli acidi γ.aldeidici e γ.chetonici ([1]).

Con le due seguenti formule possono pertanto rappresentarsi le diossime ed i composti che da esse derivano per l'azione degli idracidi diluiti.

```
              CH³
               .
               C   H   CH²
             / | \ H  /  \
        H²C    |   C       C = NOH
          |    |   |       |
          |    |   |       |
   HON=C  |    |   C       CH . CH . COOH
          \    |  /  \    /       .
               C   H   CH²      CH³
               .
              CH³
```

Diossime

```
              CH³
               .
               C   H   CH²
             / | \    /  \
        H²C    |   C       C=====N
          |    |   |       |       \
          |    |   |       |        O
          |    |   |       |       /
       OC |    |   C       CH.CH .CO
          \    |  /  \    /    .
               C   H   CH²    CH³
               .
              CH³
```

Ossime anidridi

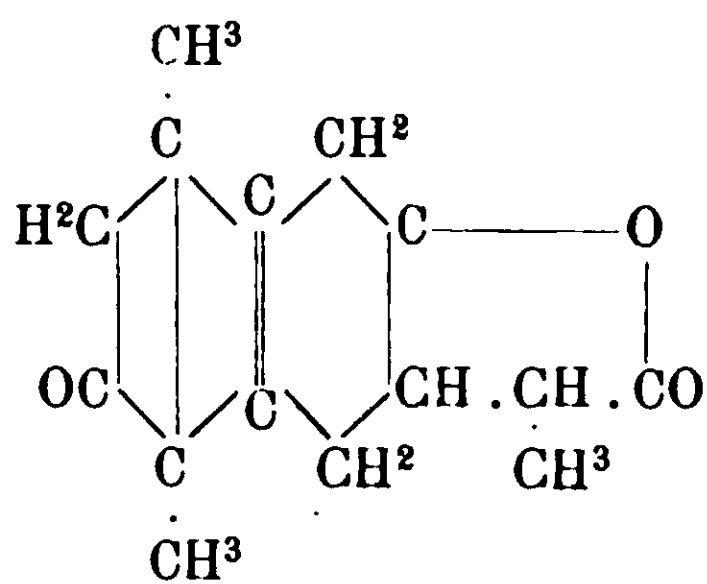
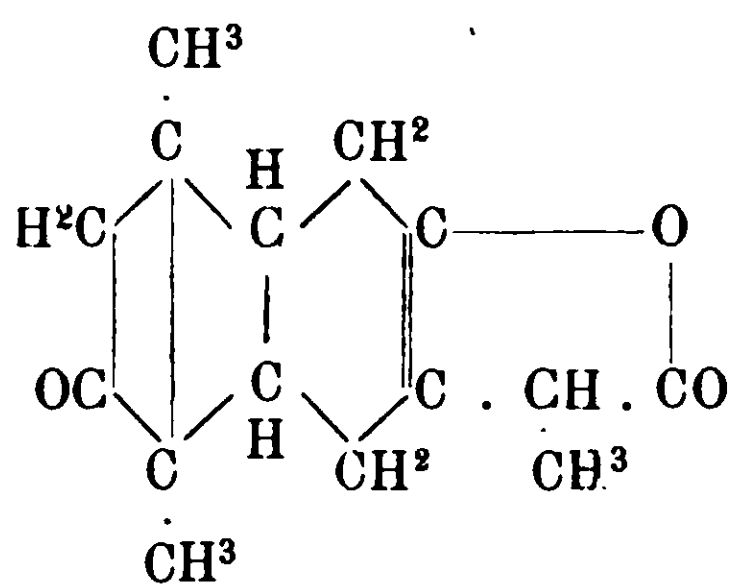
([1]) C. Liebermann. Berichte 19, pag. 2923 — Soc. vol. 57, pag. 1072 — Allendorf. Ber. 24, pag. 2347.

Metasantonina. Lattone metasantonico.

La metasantonina è il lattone che si ottiene per azione dell'acido solforico concentrato sugli acidi santonico e metasantonico, ma poichè saponificata con gli alcali caustici ridà sempre acido metasantonico, si deve ritenere che per l'azione simultanea dell'acido e del calore il tipo santonico si trasforma nel tipo metasantonico più stabile.

Per la maggior parte del suo comportamento la metasantonina si distacca completamente dalla santonina, e solo qualche reazione ha comune con questo suo isomero.

Difatti, come la santonina si combina con il cloridrato di idrossilammina in soluzione idroalcoolica in presenza di carbonato di calcio e dà una *monoossima*, che si scinde nettamente nei suoi componenti per mezzo degli idracidi diluiti. Si deve perciò ammettere nella metasantonina l'esistenza del carbonile λ della santonina, e che perciò in essa si sia costituito il gruppo lattonico per eliminazione di acqua tra l'ossidrile del carbossile ed un ossidrile nella posizione γ.

Queste formule che rappresenterebbero la costituzione dei due suddetti isomeri

```
        CH3                                      CH3
         .                                        .
         C     CH2                                C   H  CH2
       / | \  C  / \                            / | \ C  / \
   H2C   |   ||     C--------O             H2C    |   C /    C--------O
     |   |   ||     |        |               |    |   |     ||        |
    OC   |   C      CH . CH . CO            OC    |   C     C . CH . CO
       \ | /   \   /      .                    \  | /  H \  /       .
         C      CH2      CH3                     C      CH2       CH3
         .                                       .
        CH3                                     CH3

          Santonina                                Metasantonina
```

ne esprimono assai bene, come ora si vedrà, la differenza di comportamento.

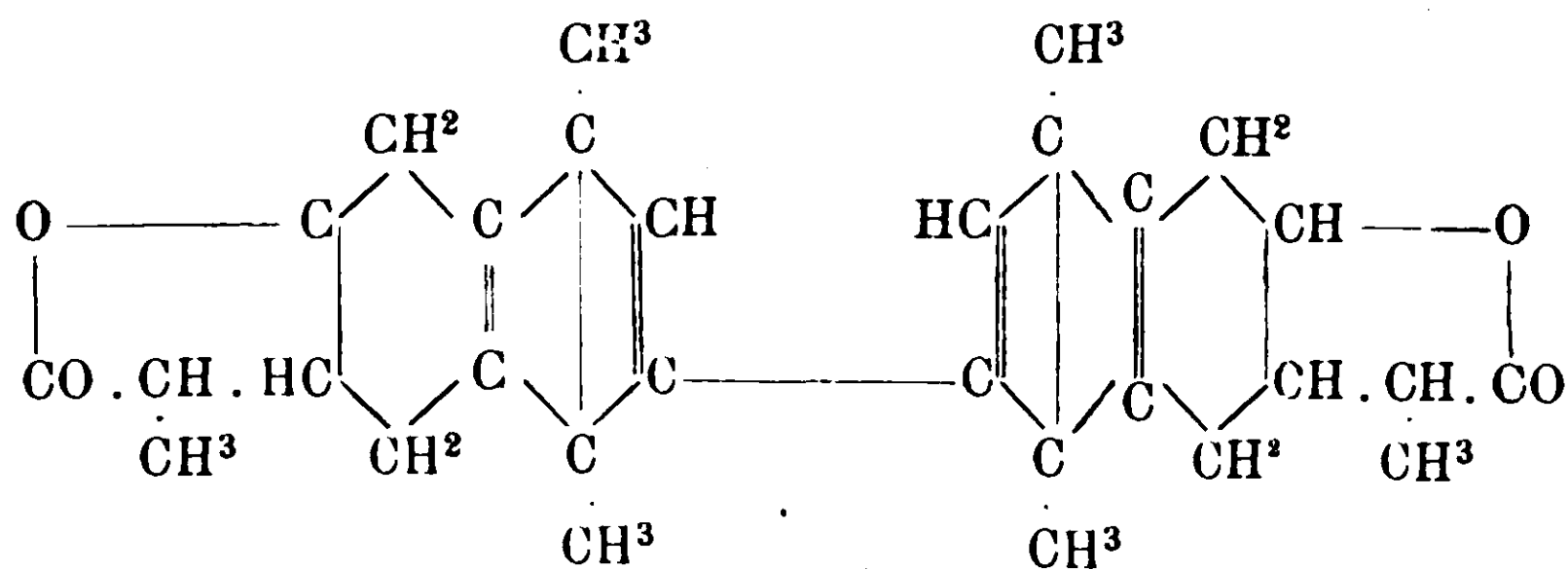
1.° La santonina si trasforma per mezzo degli idracidi nel suo isomero la *Desmotroposantonina* (1) nella quale il nucleo esa-

(1) A. Andreocci, Gazz. chim., XXIII, 1a, pag. 468.

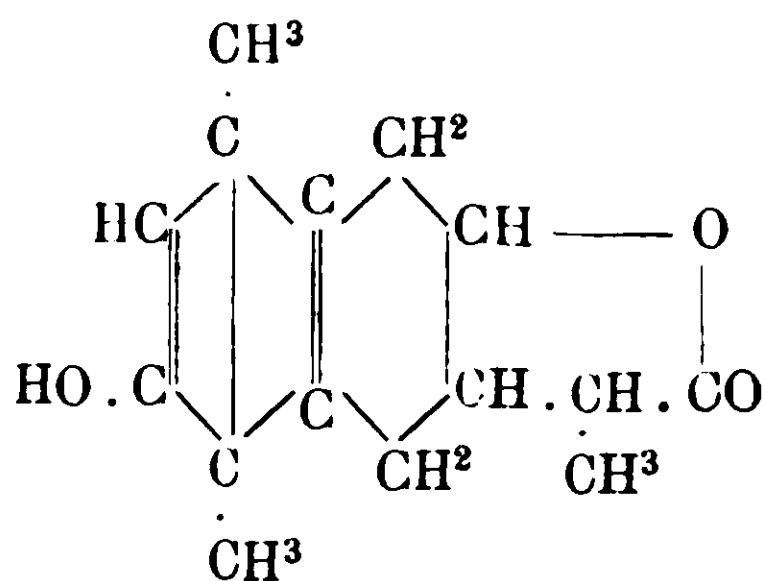
carbonico aliciclico A della santonina è divenuto aromatico, mentre la metasantonina con gli idracidi non subisce alcuna modificazione.

2.° La santonina si comporta come un lattone saturo di fronto ai riducenti, poichè trattata con polvere di zinco in soluzione nell' acido acetico dà solo il *deidropinacone* corrispondente o *Santonone* (1)

```
                      CH3                 CH3
                       .                   .
               CH2     C                   C     CH2
O ---------- C/  \ C /|\CH           HC/|\ C /  \CH ---- O
|            |     ||  | ||           || |  ||    |      |
|            |     ||  | ||           || |  ||    |      |
CO . CH . HC\  / C \|/ C ------------ C \|/ C \  / CH . CH . CO
     .         CH2     C                   C     CH2     .
     CH3               .                   .             CH3
                      CH3                 CH3
```

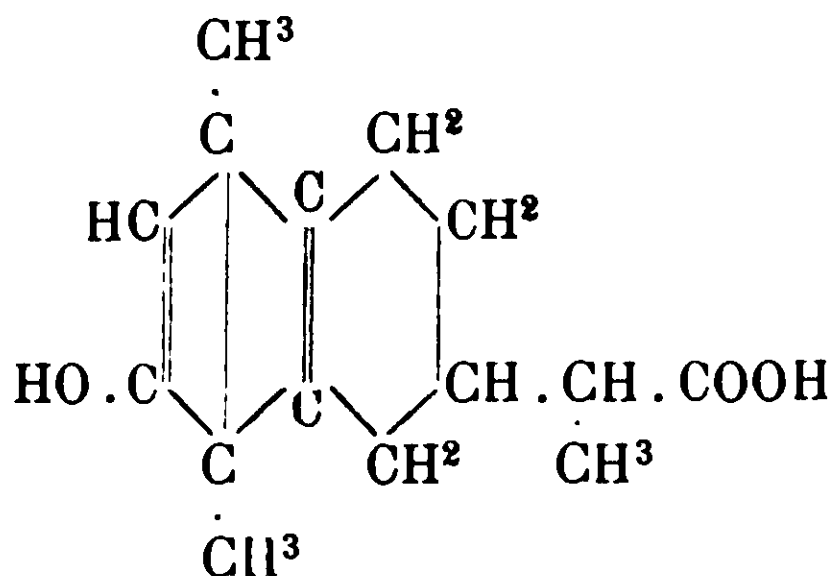
Santonone

per cui l'idrogeno nascente non fa che ridurre il CO chetonico e determinare l'unione di due molecole di santonina, ma il gruppo lattonico della medesima rimane inalterato.

Si potrebbe osservare però che per riduzione della santonina in seno all' acido cloridrico, per mezzo dello stagno, si ha l' acido *santonoso* (2), ma è dimostrato che esso ne proviene indirettamente, poichè la santonina per l' azione dell'acido cloridrico si trasforma nella *desmotroposantonina*

```
            CH3
             .
             C     CH2
      HC/ |\ C /  \CH ---- O
        ||  | ||    |      |
        ||  | ||    |      |
HO . C \ |/ C \  / CH . CH . CO
             C     CH2     .
             .             CH3
            CH3
```

(1) G. Grassi Cristaldi, Gazz. chim., XXII, 2a, pag. 123.

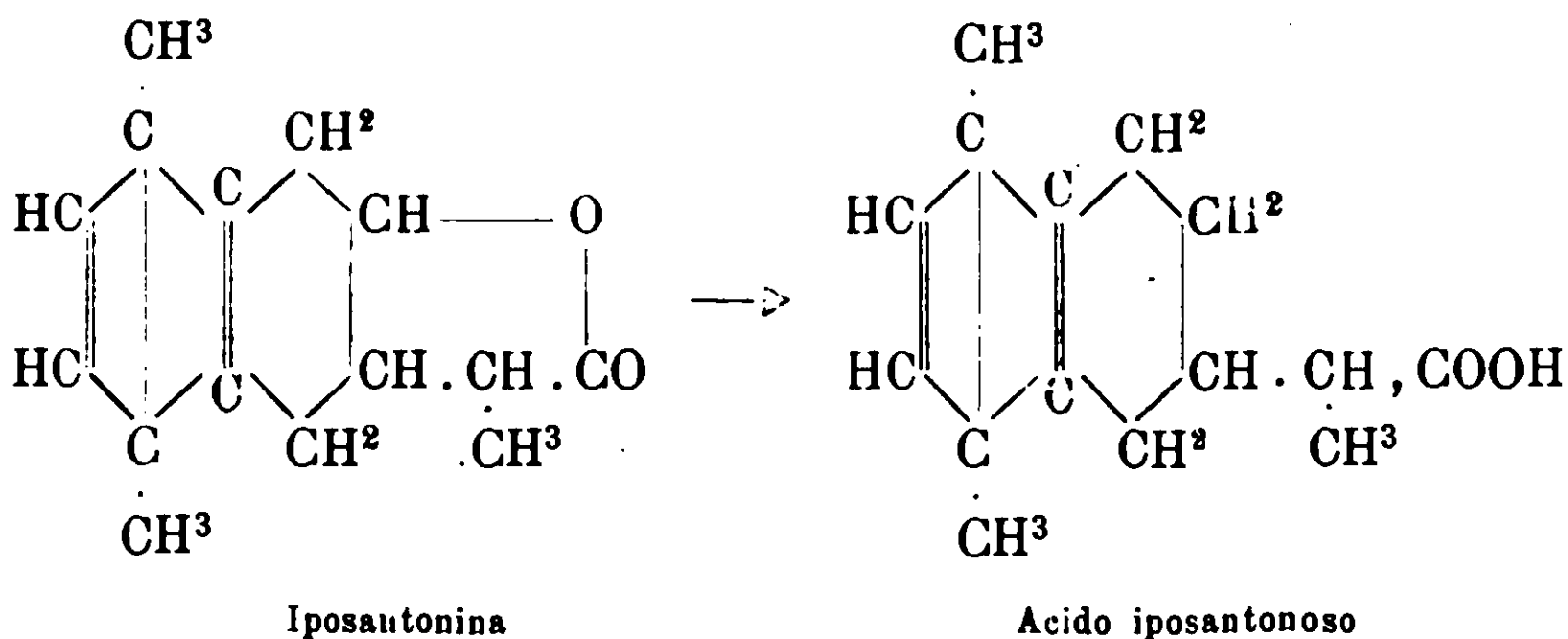
(2) A. Andreocci. Rend. R. Acc. Lincei, 1° som., 1893, pag. 320.

ed è da questo suo isomero a nucleo aromatico che prende origine l'acido santonoso

```
             CH3
              .
              C     CH2
        HC  /|\  C  /  \  CH2
          ||  |   ||      |
          ||  |   ||      |
     HO . C  \|/  C  \  /  CH . CH . COOH
              C      CH2        CH3
              .
             CH3
```

sciogliendosi il suo gruppo lattonico per azione dell' idrogeno nascente.

Ed è da notarsi che questo fatto avviene sempre e soltanto allorchè l'idrogeno nascente agisce sui lattoni derivati dalla santonina, nei quali il nucleo esacarbonico A è nucleo aromatico, ciò che dimostra in modo evidente che la natura di detto nucleo esercita la più grande influenza sulla stabilità del gruppo lattonico di fronte ai riducenti.

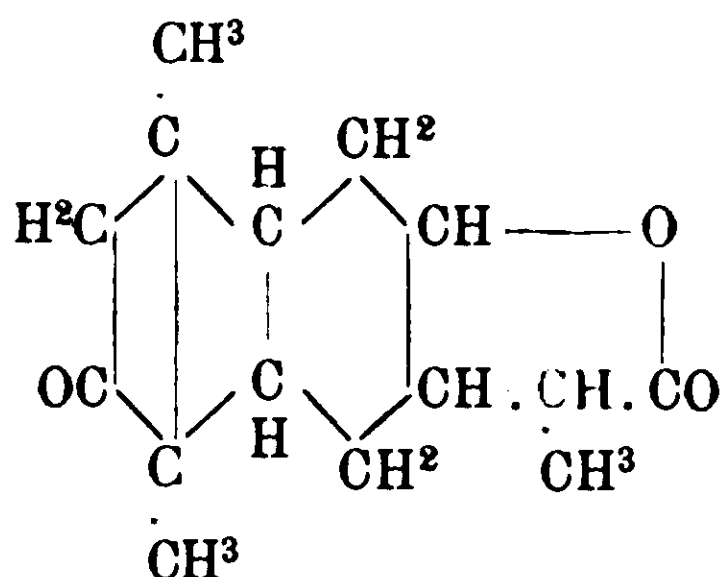
Tutte le desmotroposantonine stereoisomere dànno difatti i relativi acidi santonosi per mezzo della polvere di zinco in soluzione acetica, e l'iposantonina dà l'acido iposantonoso [1].

```
   CH3                                      CH3
    .                                        .
    C     CH2                                C     CH2
HC /|\ C /  \ CH ---- O                  HC /|\ C /  \ CH2
 ||  |  ||    |       |        --->       ||  |  ||    |
HC \|/ C \  / CH . CH . CO               HC \|/ C \  / CH . CH , COOH
    C     CH2      CH3                       C     CH2      CH3
    .                                        .
   CH3                                      CH3

       Iposantonina                        Acido iposantonoso
```

La metasantonina invece trattata in soluzione cloridrica a freddo con stagno o polvere di zinco, non dà prodotto di riduzione corrispondente all'acido santonoso; il suo gruppo lattonico non viene

[1] G. Grassi Cristaldi. Gazz. chimica, XXVI, 2ª, pag. 451.

disciolto evidentemente perchè il nucleo A non può in essa trasformarsi in nucleo aromatico. Si dimostra invece *lattone non saturo*, come quelli che si ottengono dagli acidi γ chetonici, perchè a differenza degli acidi santonico e metasantonico, (i quali nelle identiche condizioni rimangono inalterati) essa addiziona due atomi di idrogeno e dà la *Diidrometasantonina*.

La diidrometasantonina conserva ancora il carbonile λ della metasantonina, poichè si combina con l' idrossilammina in soluzione idroalcoolica ed in presenza di carbonato di calcio per dare la sua *monoossima*. Ad essa perciò risulta la formula di costituzione seguente:

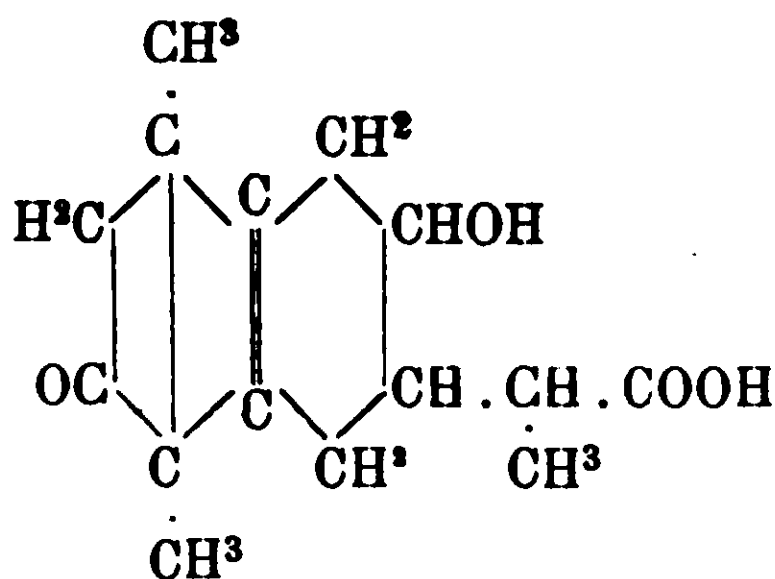
```
           CH³
            .
            C   H   CH²
     H²C ⁄ | \ C ⁄   \ CH ——— O
        |  |   |      |       |
        |  |   |      |       |
     OC \  | ⁄ C \   ⁄ CH . CH . CO
          \ ⁄  H   \⁄        .
           C       CH²      CH³
           .
          CH³
```

nella quale i due atomi di idrogeno non fanno che disciogliere il doppio legame che si genera nella formazione della metasantonina dagli acidi santonico e metasantonico.

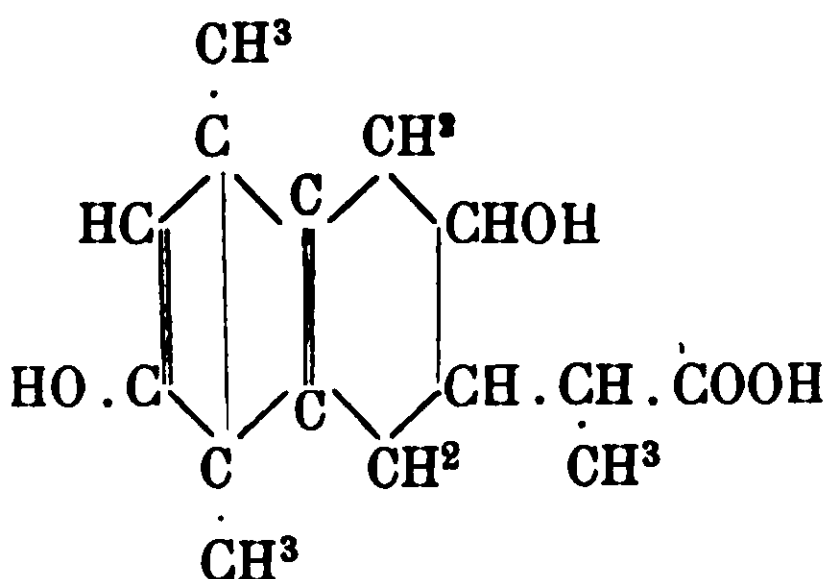
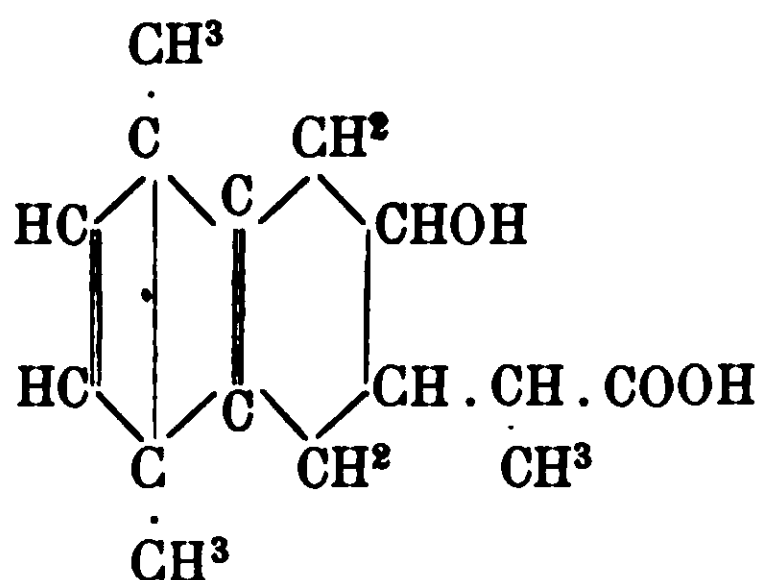
Se finalmente si riduce a caldo la metasantonina in soluzione nell'acido acetico, nelle stesse condizioni in cui la santonina dà il santonone, allora se ne ottiene oltre alla diidrometasantonina un altro prodotto insolubile pure nei carbonati alcalini, il quale per le sue proprietà rassomiglia al santonone e che è probabilmente il pinacone corrispondente alla diidrometasantonina.

La differente attitudine della santonina e della metasantonina a trasformarsi nei rispettivi acidi, e quella differentissima di questi acidi a ridare i lattoni ed a fare o no eteri composti trova pure facile interpetrazione nelle formule di costituzione adottate.

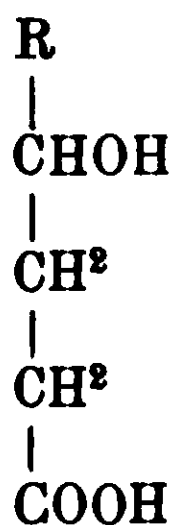
Difatti l'acido santoninico [1] e con esso tutti gli ossiacidi suoi derivati aventi il gruppo alcoolico secondario come i Desmotroposantoninici [2] e gli Iposantoninici [3].

(1) Hesse. Berichte VI, pag. 1280.
(2) A. Andreocci, Gazz. chim., XXIII, 2ª, pag. 468.
(3) Gucci-Grassi Cristaldi. Gazz. chim., XXII, 1ª, pag. 1.

```
    CH3                                  CH3
    .                                    .
    C     CH2                            C     CH2
H2C/|\ C /\CHOH                      HC/|\ C /\CHOH
   | | ‖    |                          ‖ | ‖    |
OC\ | /C\ /CH.CH.COOH            HO.C\ | /C\ /CH.CH.COOH
    C    CH2   CH3                     C    CH2   CH3
    .                                  .
    CH3                                CH3
```

Acido Santoninico — Acidi Desmotroposantoninici

```
          CH3
          .
          C     CH2
      HC/|\ C /\CHOH
        ‖ | ‖    |
      HC\ | /C\ /CH.CH.COOH
          C    CH2   CH3
          .
          CH3
```

Acidi Iposantoninici

non fanno eteri composti, sono pochissimo stabili e dànno il lattone alcuni spontaneamente altri per leggero riscaldamento. Essi presentano grande analogia con i γ ossiacidi saturi della serie grassa, ad es. l'acido γ ossivalerianico e γ ossibutirrico.

```
R
|
CHOH
|
CH2
|
CH2
|
COOH
```

Gli acidi santonico e metasantonico invece *dànno eteri composti* con tutti gli ordinari metodi di eterificazione, sono inoltre molto stabili e solo allorchè vengono riscaldati nell' acido solforico concentrato eliminano acqua e si convertono nel lattone.

Essi rammentano anche in ciò gli acidi γ chetonici della serie grassa: es. l'acido levulinico ed omologhi [1] i quali dànno eteri

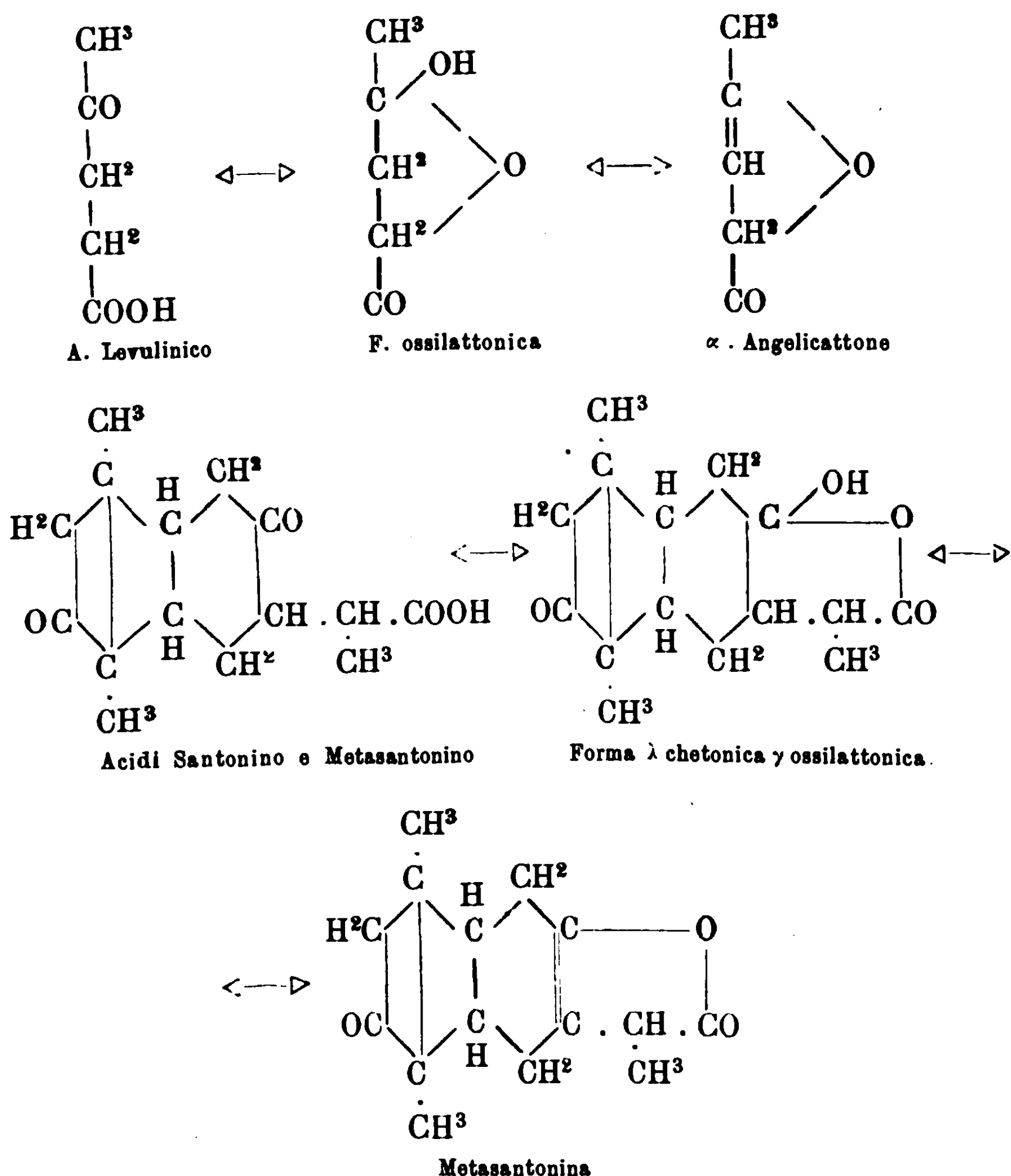
[1] L. Wolff. Ann. 229, pag. 249 — Thorne. Soc. 39, pag. 840 — Pinner. Ber. 15, pag. 579 — Anschutz Gillet. Ann. 247, pag. 108 — R. Fittig und A. Wolff. Ann. 288, pag. 178.

composti, si convertono nel lattone solo allorchè vengono riscaldati a temperatura molto elevata e dal loro lattone si originano per l'azione degli alcali caustici.

La trasformazione degli acidi santonico e metasantonico in metasantonina, e di questa in acido metasantonico si può pertanto interpetrare in modo analogo a quella dell' acido levulinico in α. angelicalattone e viceversa. Si deve ammettere cioè che per l'azione dell'acido solforico e del calore si origini la forma λ *chetonica* γ *ossilattonica* e da questa si elimini l' acqua tra l' ossidrile e l'idrogeno del carbonio a cui si attacca la catena laterale

```
CH3              CH3                    CH3
|                |  /OH                 |
CO               C/     \               C    \
|                |        \             ||     \
CH2    <—>       CH2       >O   <—>     CH      >O
|                |        /             |      /
CH2              CH2    /               CH2  /
|                |                      |
COOH             CO                     CO
A. Levulinico    F. ossilattonica       α . Angelicattone
```

```
        CH3                                          CH3
        .                                            .
        C   H   CH2                                  C   H   CH2     /OH
H2C / | \ C / \ CO                           H2C / | \ C / \ C/------O
   |    |   |     |               <—>          |   |   |     |       |    <—>
OC \  | / C \   / CH . CH . COOH               OC \ | / C \   / CH . CH . CO
        C   H  CH2     CH3                           C   H  CH2       CH3
        .                                            .
        CH3                                          CH3
Acidi Santonino e Metasantonino              Forma λ chetonica γ ossilattonica.
```

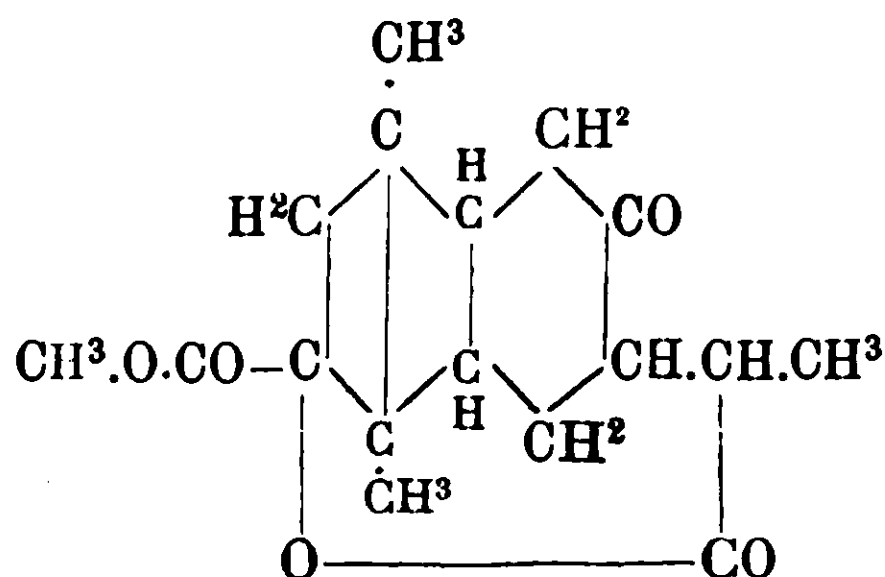
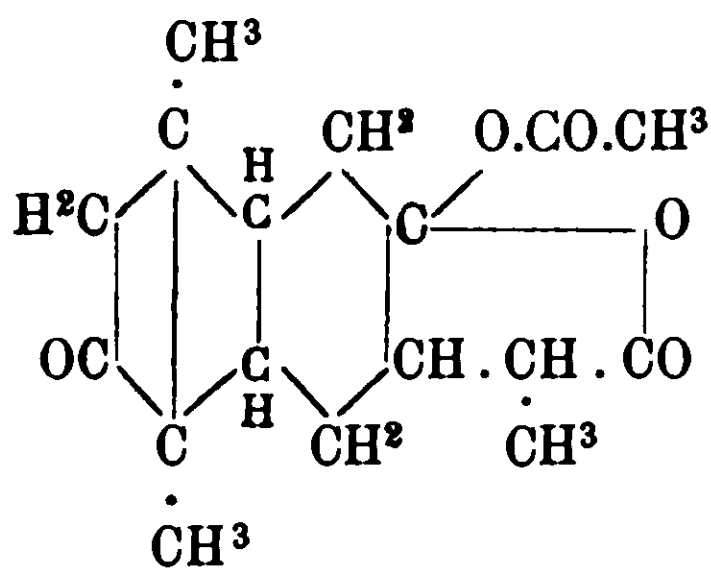
```
                  CH3
                  .
                  C   H   CH2
           H2C / | \ C / \ C-------O
  <—>         |   |   |     ||      |
           OC \ | / C \   / C . CH . CO
                  C   H  CH2    CH3
                  .
                  CH3
              Metasantonina
```

Composti acetilici e derivati alogenati degli acidi santonico

e metasantonico.

I due acidi reagiscono con anidride acetica a caldo e dànno ognuno un composto monoacetilico proprio ben cristallizzato, insolubile nei carbonati alcalini e stabile all'azione dell'acqua e dell'alcool bollenti. Per queste loro proprietà essi rassomigliano perfettamente ai composti acetilici che si ottengono dagli acidi γ e δ aldeidici e chetonici: Levulinico (1), Opianico (2), Ftalaldeidico (3), Naftalaldeidico (4) o.acetofenoncarbonico (5).

Si deve per conseguenza escludere che essi siano anidridi miste ossia santonati e metasantonati acetilici (chè con alcool a freddo dovrebbero dare facilmente gli eteri composti (6)) ed ammettere invece, come per quelli dei suddetti acidi chetonici ed aldeidici, che siano acetilcomposti corrispondenti ad una delle due forme tantomere ossilattoniche.

Ad essi potrebbero attribuirsi l'una o l'altra di queste due formule (7).

```
     CH3                                          CH3
      .                                            .
      C   H   CH2   O.CO.CH3                       C   H   CH2
H2C /  | \C /  \ C/________O               H2C /  | \C /  \CO
   |   |   |     |         |                  |   |   |     |
 OC \  | /C \  / CH . CH . CO    CH3.O.CO-C \  | /C \  / CH.CH.CH3
      C   H  CH2      .                   |   C   H  CH2    |
      .             CH3                   |   CH3           |
     CH3                                  O ----------------CO

          I.                                       II.
```

(1) Bredt. Ann. 256, pag. 314.

(2) C. Liebermann und Kleemann Berichte 19, pag. 2288.

(3) Racine Ann. 289, pag. 84.

(4) Graebe Ann. 276 pag. 1.

(5) Gabriel Berichte, 14, pag. 920.

(6) Autenrieth Berichte. 20, pag. 3191.

(7) Se si ammette che il nucleo tetrametilenchetonico (α) ed esacarbonico (B) sono dalla

corrispondenti alle forme λ chetonica γ ossilattonica, e γ chetonica λ ossilattonica, ma se si osserva che i composti acetilici non si combinano con l'idrossilammina (1) nelle condizioni nelle quali santonina, metasantonina ecc., ossia tutti i derivati contenenti il carbonile λ dànno quantitativamente le ossime, si deve ritenere che alla formazione del loro aggruppamento ossilattonico prendano parte contemporaneamente il carbossile ed il carbonile λ, e preferire la II alla I delle due formule di costituzione.

Si aggiunga che altre ragioni, come si vedrà in seguito, portano a fare la medesima scelta.

L'acido santonico reagendo *a caldo* con il cloruro, bromuro, e joduro fosforosi, e l'acido metasantonico con il cloruro fosforoso dànno composti alogenati della formula $C^{15}H^{19}O^4X$ (2).

I cloruri per azione degli alcooli in tubi chiusi dànno gli eteri composti, con l'anidride acetica dànno i composti acetilici, e da questi si riottengono per azione del cloruro di fosforo.

Facendo reagire inoltre il cloruro di acetile sul sale di argento degli acidi si ottiene un miscuglio di cloruro e di composto acetilico.

I cloruri sono abbastanza stabili in presenza dell'acqua e possono cristallizzare inalterati dalle soluzioni idroalcooliche, rassomigliano perciò ai cloruri degli acidi γ chetonici, ed essendo con i composti mono-acetilici nelle medesime relazioni dei cloruri e composti acetilici di detti acidi, debbono rappresentarsi con formule di costituzione analoghe.

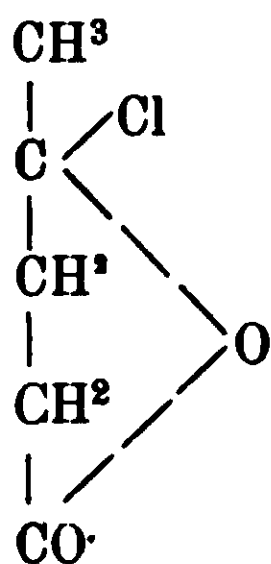
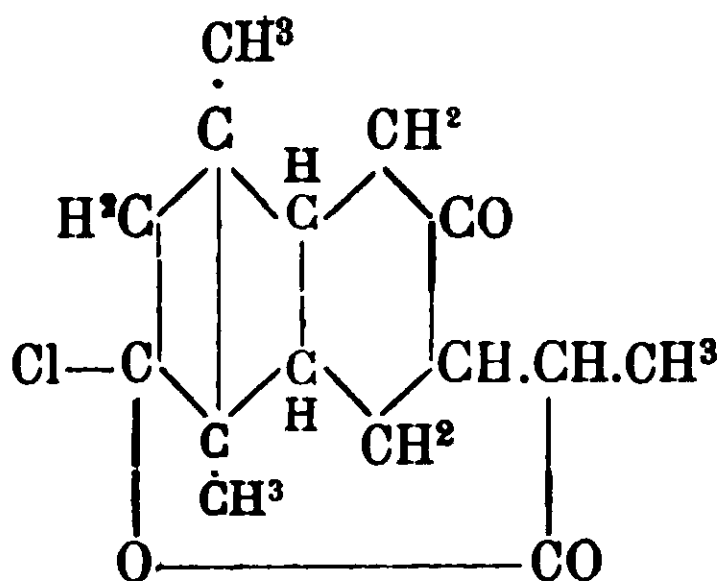
medesima parte del piano determinato dal nucleo tetrametilenico (β), allora costruendo nello spazio le formule degli acidi santonico e metasantonico, le posizioni γ e λ dei due carbonili risultano pressochè equidistanti dal carbossile.

(1) Ho fatto reagire i composti acetilici in soluzione nell'alcool all'85 % con eccesso di cloridrato di idrossilammina in presenza di carbonato calcico per più di tre ore a ricadere, ed ho riottenuto i composti acetilici inalterati e solo tracce di materia vischiosa azotata.

(2) La lettera X rappresenta l'alogeno.

```
CH³
|  /Cl
C<
|  \
CH²  \
|     >O
CH²  /
|  /
CO
```

Cloruro levulinico [1]

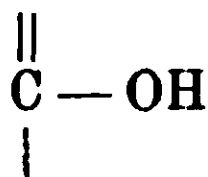
```
              CH³
               .
               C    H   CH²
       H²C/ | \C/  \CO
          |   |   |     |
    Cl—C\  |  /C\    /CH.CH.CH³
        |   C   H   CH²    |
        |  CH³              |
        O———————————CO
```

Cloruri santonico e metasantonico

Con queste formule si viene anche ad esprimere il fatto che i composti acetilici ed i cloruri per la resistenza all'azione dell'alcool, dell'acqua e dei carbonati alcalini si comportano come acetati e cloruri di radicali semiacidi. Le loro proprietà sono cioè intermedie tra quelle degli acetati e cloruri dei radicali acidi e degli acetati e cloruri dei radicali alchilici.

Gli acidi santonico e metasantonico reagendo con anidride acetica, in presenza di acetato sodico, a ricadere per molto tempo dànno un *identico composto biacetilico*, il quale come la metasantonina *saponificato dà acido metasantonico.* Esso dunque appartiene al tipo di questo acido che si genera ogni volta che si fanno reazioni a temperature elevate in presenza di solventi acidi.

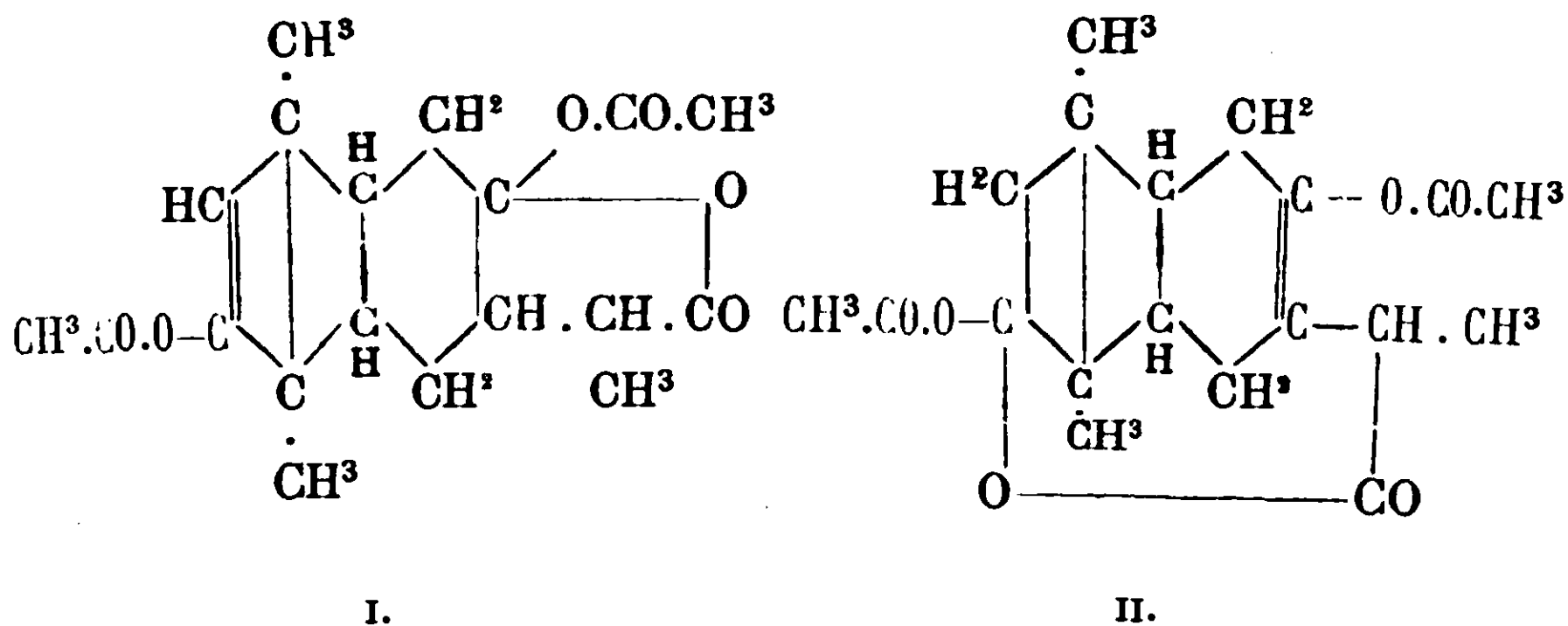
Anche questo composto biacetilico è insolubile nei carbonati alcalini, resiste all'azione dell'acqua bollente e cristallizza inalterato dalle soluzioni idroalcooliche anche se rese alcaline con carbonato sodico. — Non si combina con il cloridrato di idrossilammina in soluzione idroalcoolica in presenza di carbonato di calcio o di carbonato sodico; non si combina con la semicarbazide.

È molto probabile che questo biacetilcomposto si formi dal monoacetilico per una azione ulteriore deil'anidride acetica sul carbonile rimanente, determinandone dapprima la trasformazione nel gruppo

```
||
C — OH
|
```

per mezzo dell'idrogeno del carbonio adiacente.

[1] Bredt Ann. 256, pag. 334.

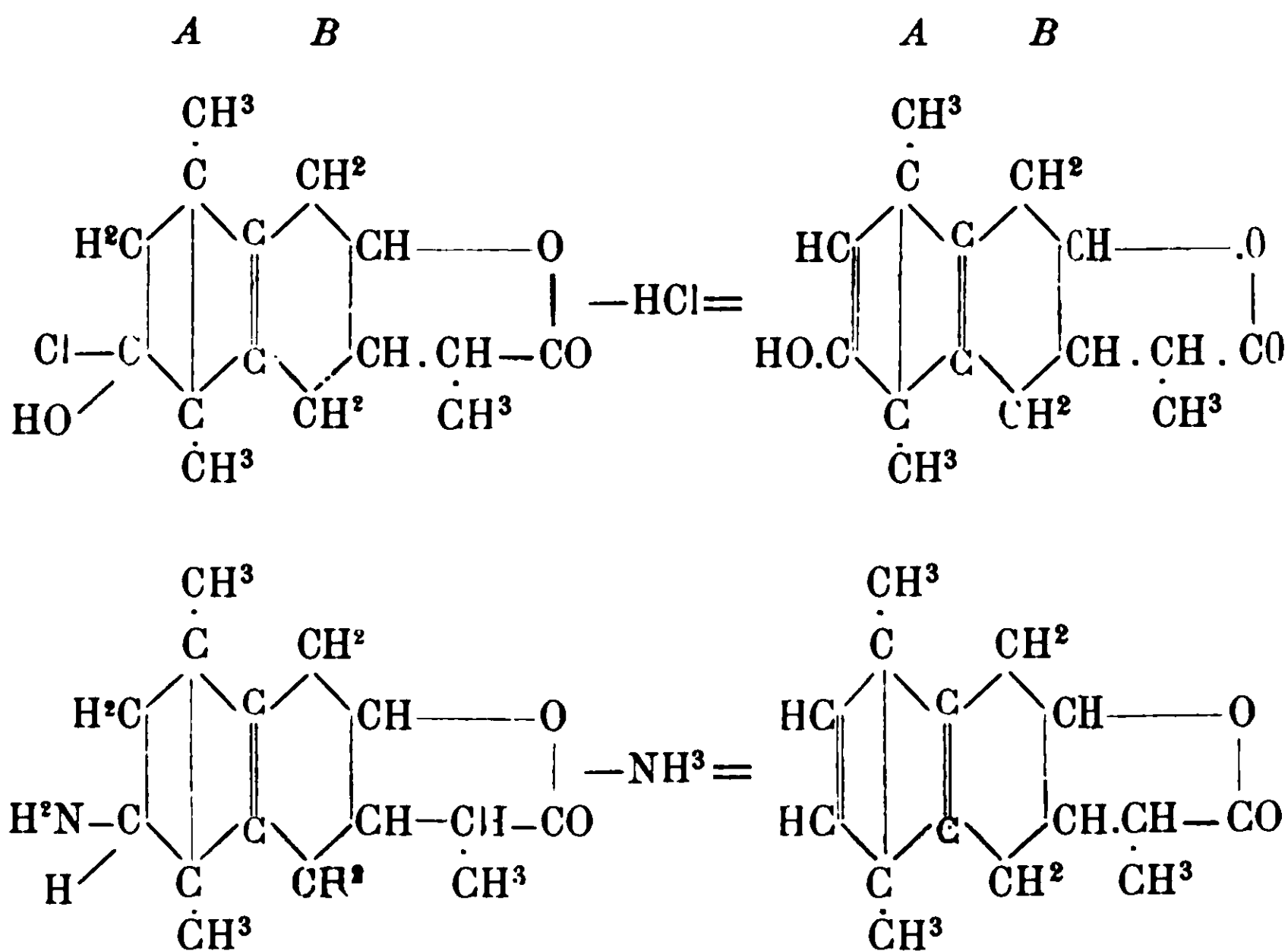
Tra le due seguenti formule

```
         CH³                                  CH³
          .                                    .
          C  H  CH²  O.CO.CH³                  C  H  CH²
        ╱ |╲C╱  ╲C╱──────O               H²C╱ |╲C╱  ╲C -- O.CO.CH³
     HC‖  | |     |      |                  |  | |     ‖
CH³.CO.O–C╲ |╱C╲  ╱CH.CH.CO     CH³.CO.O–C╲ |╱C╲  ╱C—CH.CH³
          C  H  CH²    CH³                 |  C  H  CH²  |
          .                                |  CH³        |
         CH³                               O─────────────CO

         I.                                   II.
```

che sono per esso probabili, sta a favore della II oltre alla ragione che ne fece preferire la corrispondente II per il composto monoacetilieo, anche il fatto che non si è riusciti sinora a passare dalla metasantonina ai composti acetilici ed ai cloruri, nè da questi alla metasantonina. Ciò dovrebbe invece essere abbastanza facile, data la formula della metasantonina, se ai composti acetilici ed ai cloruri appartenessero le altre formule di costituzione, come è difatti assai facile il passaggio dal *α.lattone angelico* al *cloruro* ed all'*acetillevulinico* e viceversa.

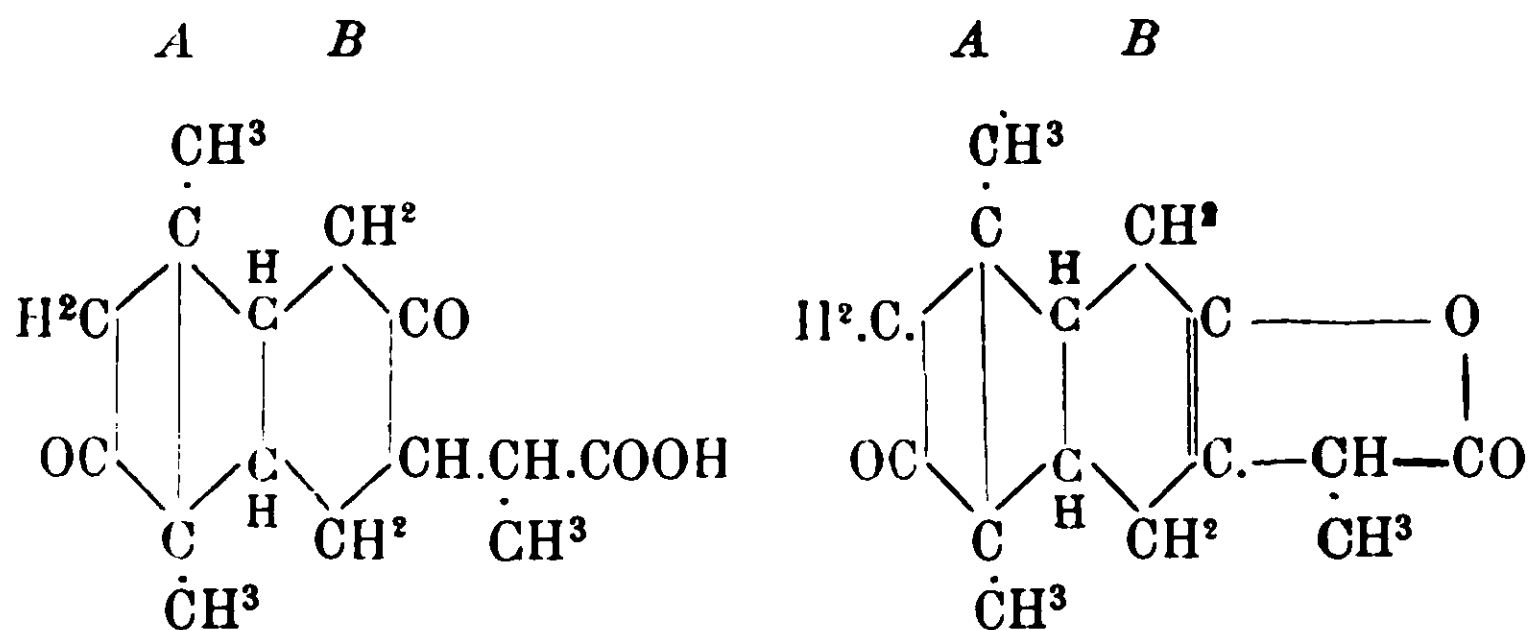
Il nucleo esacarbonico A della santonina ha una grandissima tendenza a trasformarsi in nucleo aromatico. Ciò avviene ogni volta che l'ossigeno del carbonile λ si sostituisce con due residui monovalenti, ed uno di questi si può eliminare con l'idrogeno del metilene adiacente e dar luogo alla formazione di un doppio legame.

È perciò che dal prodotto di addizione della santonina con gli idracidi si passa alla *desmotroposantonina* [1] e dalla *santoninammina* alla *iposantonina* [2].

[1] Andreocci, Gazz. Chim., XXIII, II, pag. 469.
[2] Gucci-Grassi. Cristaldi, Gazz. Chim. XXII, pag. 1.

```
        A      B                                     A      B

       CH3                                          CH3
        .                                            .
        C    CH2                                     C    CH2
      / | \ C / \                                  / | \ C / \
 H2C |  |  ||    CH———————O                     HC |  |  ||    CH————————.O
     |  |  ||    |        |  —HCl=                 ||  |  ||    |         |
 Cl—C \ | / C \ / CH.CH—CO                      HO.C \ | / C \ / CH.CH.CO
HO /    C     CH2   CH3                               C     CH2   CH3
       CH3                                           CH3

       CH3                                          CH3
        .                                            .
        C    CH2                                     C    CH2
      / | \ C / \                                  / | \ C / \
 H2C |  |  ||    CH———————O                     HC |  |  ||    CH————————O
     |  |  ||    |        |  —NH3=                 ||  |  ||    |         |
H2N—C \ | / C \ / CH—CH—CO                      HC \ | / C \ / CH.CH—CO
  H /   C     CH2   CH3                               C     CH2   CH3
       CH3                                           CH3
```

Negli acidi santonico e metasantonico, e nella metasantonina manca assolutamente questa tendenza poichè resistono all'azione degli idracidi nelle più svariate condizioni, malgrado che il loro carbonile λ si addizioni con essi come quello della santonina [1].

Però le loro formule di costituzione

```
        A      B                               A      B

       CH3                                    CH3
        .                                      .
        C    CH2                               C    CH2
      / | \ H / \                            / | \ H / \
 H2C |  |   C    CO                   H2.C. |  |   C    C ————————O
     |  |   |    |                          |  |   |    ||        |
  OC \  | / C \ / CH.CH.COOH             OC \  | / C \ / C.—CH—CO
        C   H   CH2   CH3                      C   H   CH2    CH3
       CH3                                    CH3
```

dànno la ragione più evidente di questo fatto, poichè con l'emi-

[1] Andreocci, R. Acc. Lincei, 1895, serie 5ª, vol. II.

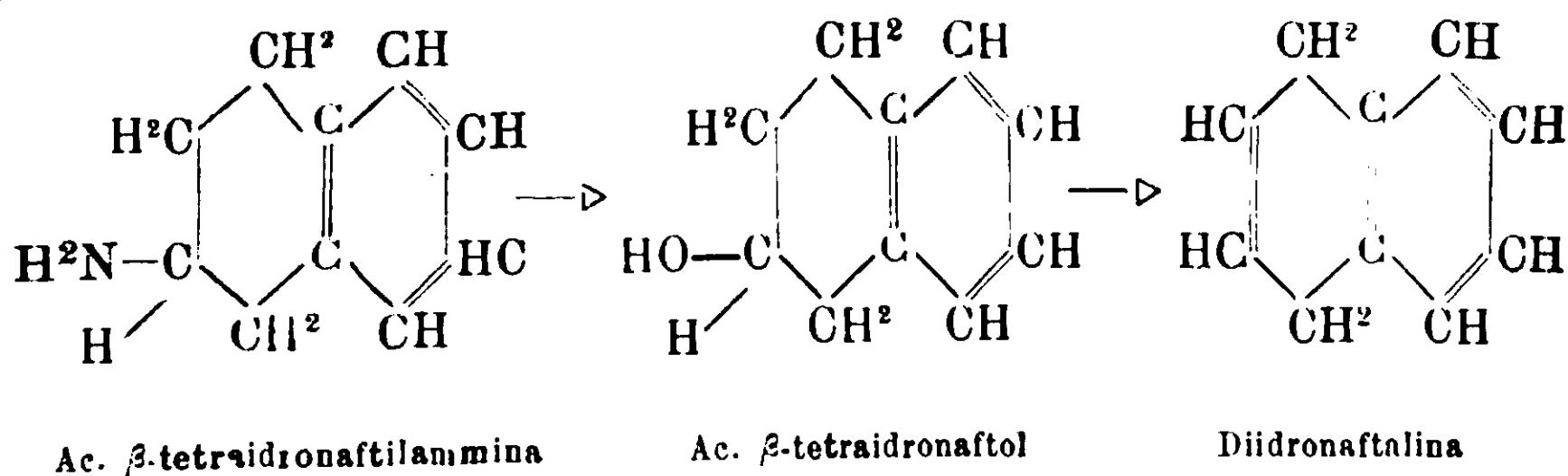
grazione del doppio legame dai carboni comuni ai due nuclei A. B. viene a mancare la condizione indispensabile per la trasformazione del primo in nucleo aromatico.

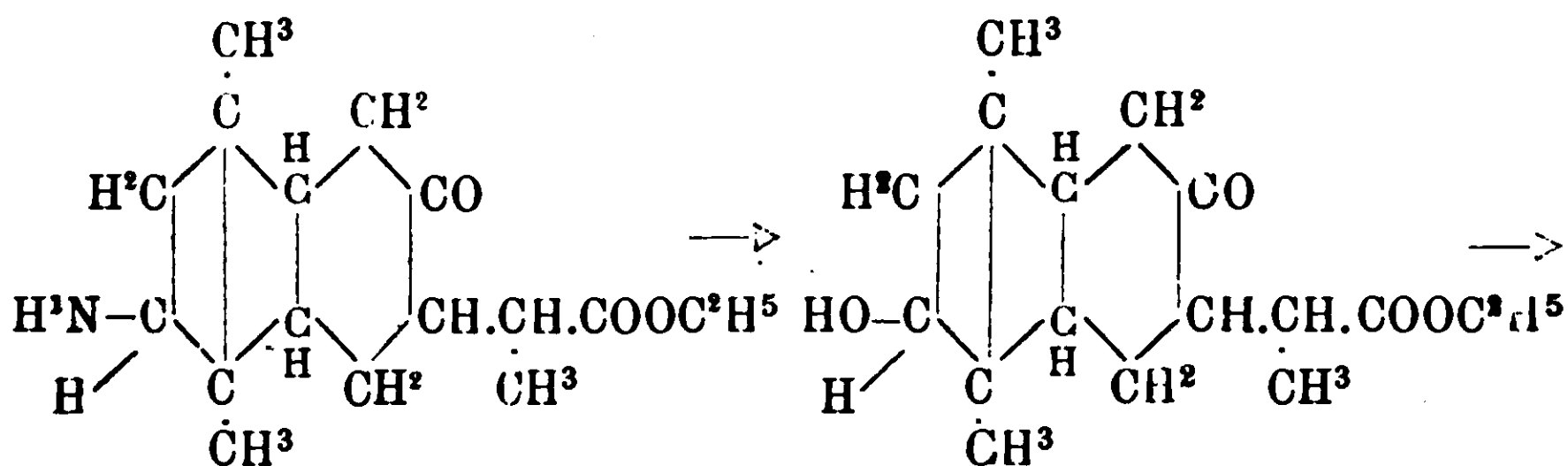
E ciò spiega anche la stabilità molto maggiore della *ammina dell'etere santonico* in confronto della santoninammina. Mentre questa si trasforma eliminando ammoniaca spontaneamente e rapidamente in iposantonina, la prima si può conservare inalterata per lunghissimo tempo, e solo allorchè si sostituisce per mezzo dell'acido nitroso il gruppo amidico con l'ossidrile, avviene l'eliminazione dell'acqua tra l'ossidrile e l'idrogeno del metilene adiacente e si passa in definitiva dalla ammina dell'etere santonico all'*etere iposantonico.*

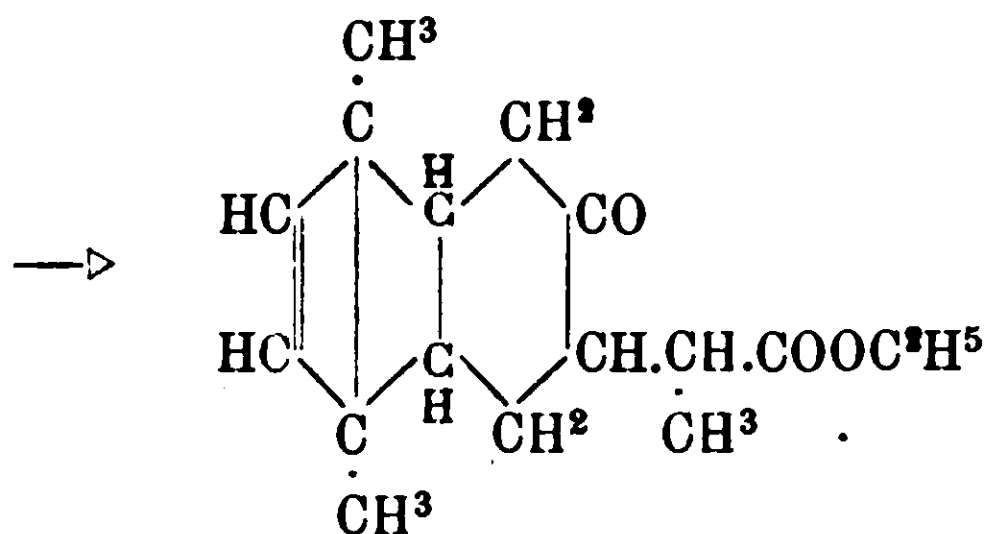
Il suo comportamento è perciò identico a quello della β-*tetraidronaftilammina* aliciclica del Bamberger [1]. Questa è difatti più stabile del suo corrispondente naftol il quale si decompone già per azione degli alcali in acqua e diidronaftalina e subisce la medesima decomposizione allorchè si origina per l'azione dell'acido nitroso sulla ammina, tantochè non fu potuto ottenere per questa via, ma solo riducendo direttamente il naftol [2].

Per conseguenza le reazioni che interpetrano il passaggio dalla β-*tetraidronaftilammina* alla *diidro naftalina* potranno pure interpetrare quello dalla ammina dell'etere santonico, all'etere iposantonico.

```
        CH²  CH                    CH²  CH                 CH²   CH
  H²C/  \C/  \CH            H²C/  \C/  \CH          HC/  \C/  \CH
    |    ||    |     ——>      |    ||    |    ——>    ||        |
H²N—C\  /C\  //HC         HO—C\  /C\  //CH          HC\  /C\  //CH
  H/  CH²  CH               H/  CH²  CH                CH²   CH
```

Ac. β-tetraidronaftilammina — Ac. β-tetraidronaftol — Diidronaftalina

[1] Bamberger und Muller. Ber. 21, pag. 1119.
[2] Bamberger und Lodter Ber. 23, pag. 197.

```
       CH3                                         CH3
        .                                           .
        C      CH2                                  C      CH2
       /|\  H /  \                                 /|\  H /  \
  H2C/  | \C/     \CO                         H2C/  | \C/     \CO
    |   |   |      |          —>                |   |   |      |            —>
    |   |   |      |                            |   |   |      |
 H2N—C\ | /C\     /CH.CH.COOC2H5           HO—C\ | /C\     /CH.CH.COOC2H5
  H/   \|/  H \  /      .                    H/   \|/  H \  /      .
        C      CH2     CH3                          C      CH2     CH3
        .                                           .
       CH3                                         CH3
```

Ammina dell' etere santonico. Prodotto ossidrilico intermedio instabile

```
               CH3
                .
                C      CH2
               /|\  H /  \
          HC /  | \C/     \CO
   —>       ||  |   |      |
            ||  |   |      |
          HC \  | /C\     /CH.CH.COOC2H5
              \ |/  H \  /      .
                C      CH2     CH3 .
                .
               CH3
```

Etere iposantonico.

Azione degli ossidanti sulla santonina e suoi derivati, e sull'acido santonico e suoi derivati.

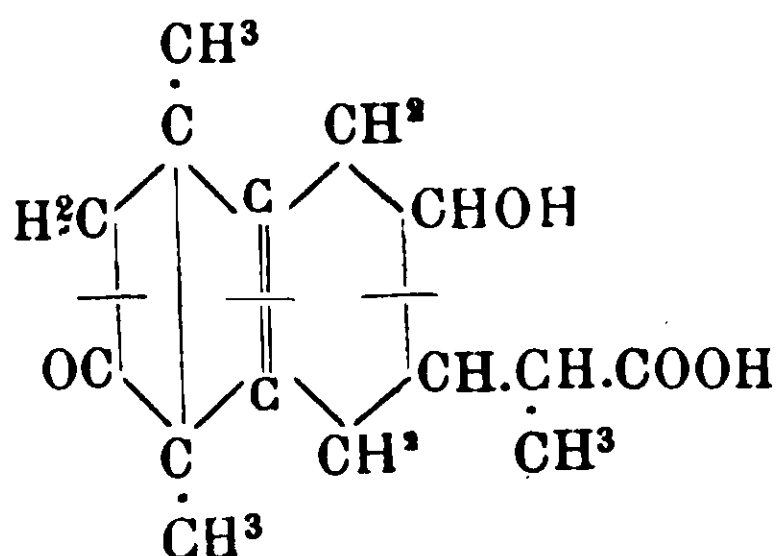
Acido α-santorico.

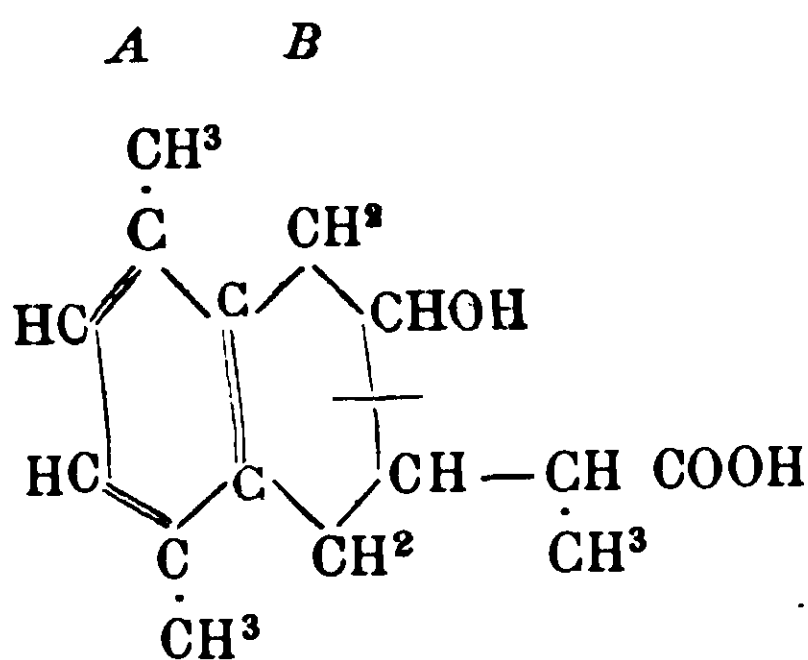
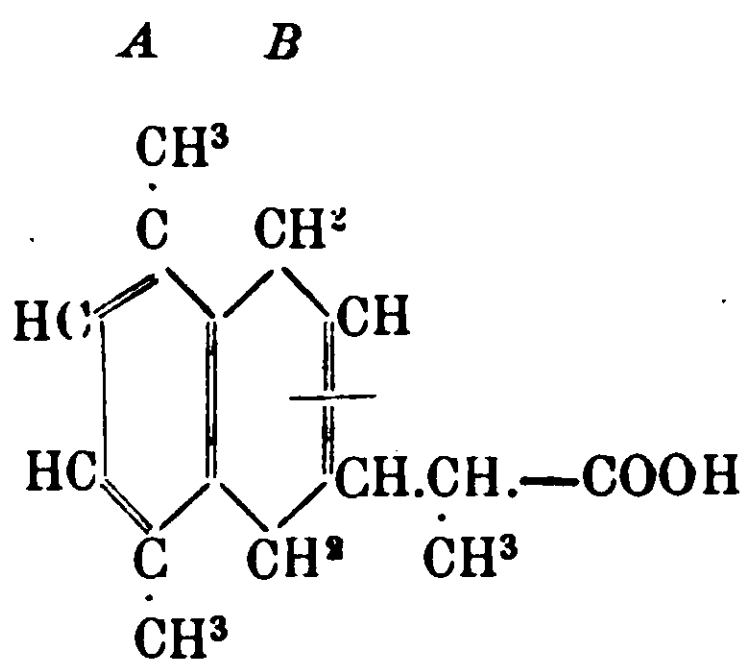
1. La maggior parte degli ossidanti, specialmente il permanganato potassico in soluzione alcalina, attaccano la santonina, (risp. ac. santoninico) ma per quanto si facessero agire nelle più svariate condizioni non se ne è potuto ottenere che acido ossalico o succinico ([1]).

Data la formula di costituzione dell' acido santoninico, ciò si può prevedere facilmente, poichè essa formula non ha nucleo aro-

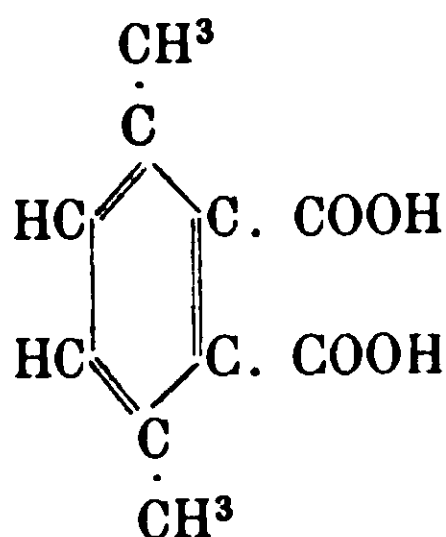
([1]) H. Wagner Ber. 20, pag. 1662. — S. Cannizzaro, esperienze inedite.
A. Andreocci ne ottenne il nitrato per mezzo dell' acido nitrico concentrato. — Atti R. Acc. Lincei, 6, II, 309, 18.

matico o ciclometilenico ohe possa resistere a questo ossidante, il quale invece attacca la molecola nel carbonile, nel gruppo alcoolico secondario e nella catena laterale carbossilica, di modo che essa molecola ne viene completamente distrutta.

```
           CH3
            .
            C      CH2
  H2C  /  |  \  C  /  \  CHOH
     |    |     ||       |
     —    |     —        —
     |    |     ||       |
  OC   \  |  /  C  \  /  CH.CH.COOH
            C      CH2    .
            .            CH3
           CH3
```

2. Se invece si ossidano con il permanganato potassico *a caldo* gli acidi *iposantoninici* e *biidrosantinici* (1)

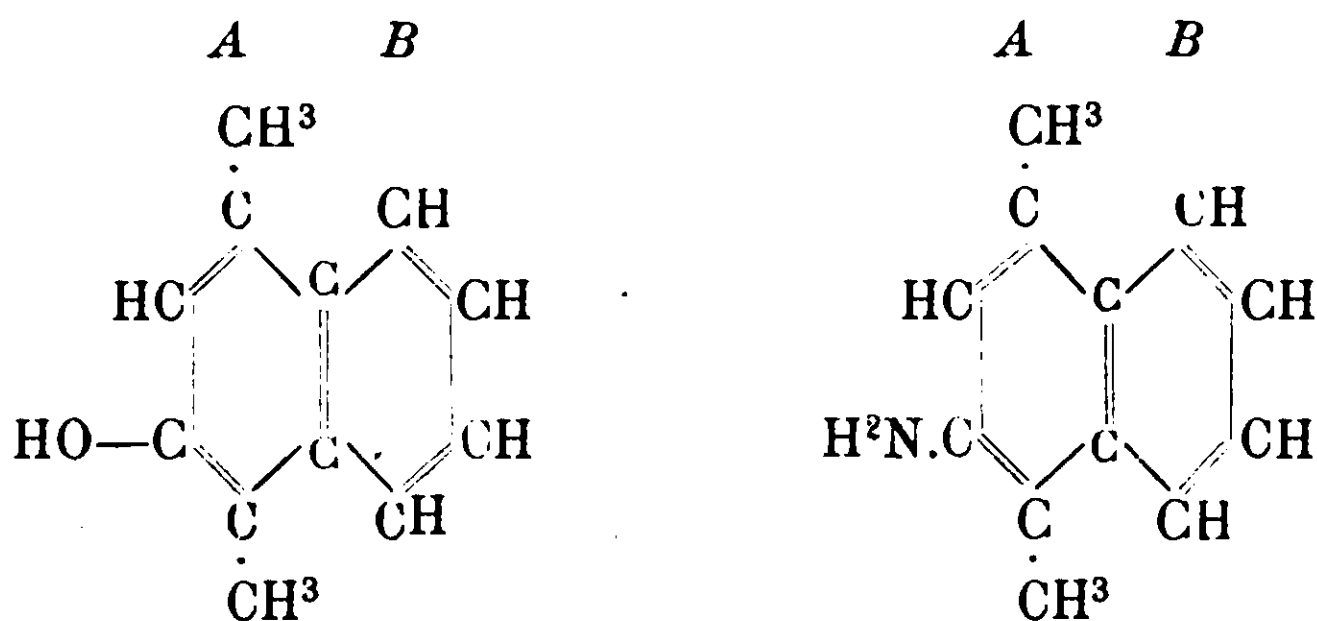
```
   A      B                          A      B
   CH3                               CH3
    .                                 .
    C      CH2                        C     CH2
HC  //  \  C  /  \  CHOH          HC  //  \   /  \  CH
 |        ||        |              |       ||       ||
 |        ||        —              |       ||       —
 |        ||        |              |       ||       ||
HC  \\  /  C  \  /  CH — CH COOH  HC  \\  /   \  /  CH.CH.—COOH
    C      CH2          .              C     CH2      .
    .                  CH3             .             CH3
   CH3                                CH3
```

Ac. iposantoninici — Ac. biidrosantinici

che sono derivati della santonina nei quali il nucleo A è aromatico se ne ottiene l'acido p.dimetilftalico

```
        CH3
         .
         C
  HC  //   \  C. COOH
   |          ||
  HC  \\   /  C. COOH
         C
         .
        CH3
```

(1) Gucci-Grassi. Cristaldi, Gazz. chim. XXII, pag. 1.

perchè brucia completamente il nucleo B che viene attaccato nel gruppo alcoolico e nella catena laterale negli acidi iposantoninici, nel doppio legame e nella catena laterale negli acidi biidrosantinici.

3. Ossidando con il permanganato il *dimetilnaftol* e la *dimetilnaftilammina* [1].

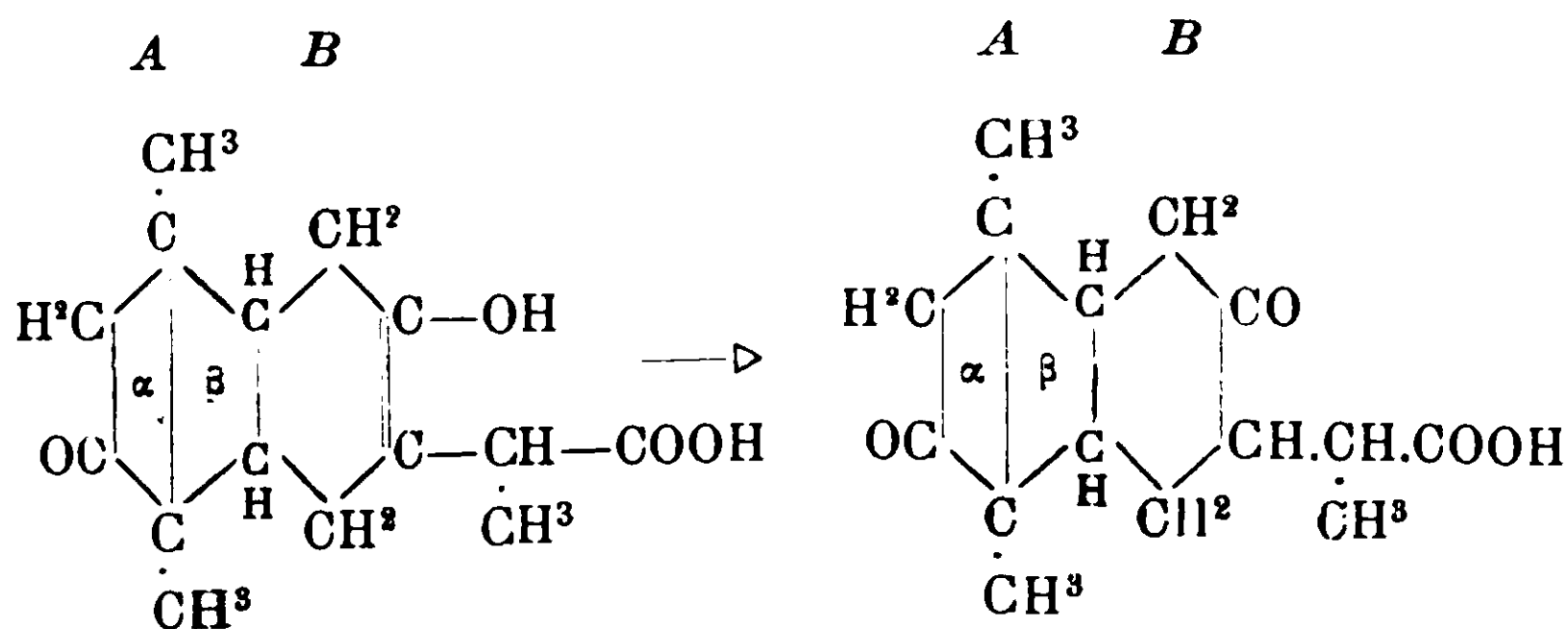
```
        A      B                          A      B
        CH3                               CH3
        C      CH                         C      CH
    HC//  \C/    \\CH                 HC//  \C/    \\CH
     |     ||      |                   |     ||      |
 HO—C\\  /C\    //CH             H2N.C\\  /C\    //CH
        C      CH                         C      CH
        CH3                               CH3
```

che sono derivati della santonina nei quali i due nuclei A. B sono entrambi aromatici si ottiene invece ac. ftalico, perchè resiste solo il secondo nucleo mentre il primo si distrugge venendo attaccato nel carbonio in cui trovasi l' ossidrile nel naftol, ed il gruppo amidico nella ammina.

4. Finalmente se si ossidano con il permanganato potassico *a freddo* in soluzione alcalina [2] gli acidi santonico e metasantonico, da entrambi si ottiene il medesimo acido $C^{13}H^{18}O^{8}$, tetrabasico, il quale deve necessariamente essere a nucleo polimetilenico perchè resiste al suddetto ossidante non solo a freddo ma anche a caldo, e non addiziona gli alogeni (Br.) che svelano i legami etilenici.

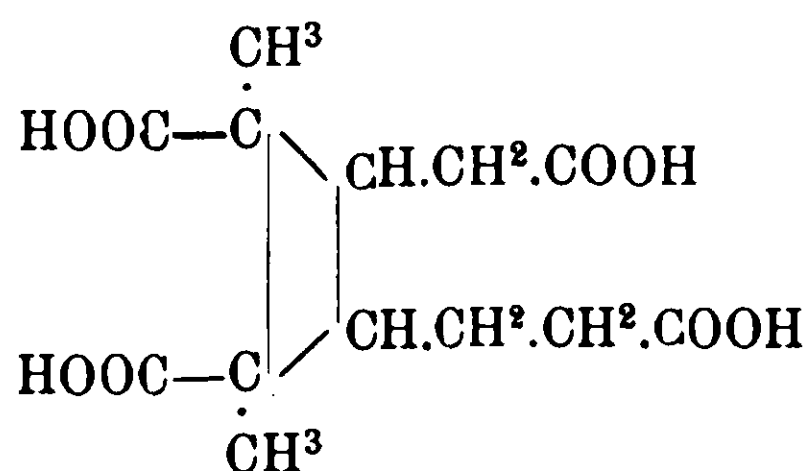
La formazione di questo derivato a nucleo polimetilenico è la dimostrazione più evidente e indiscutibile che gli acidi santonico e metasantonico debbono già contenere un tale nucleo, il quale non si può costituire, ammessa la formula *dell' acido santoninico* che spostandone il doppio legame tra i due atomi di carbonio comuni ai nuclei A B, verso la catena laterale.

(1) S. Cannizzaro. A. Andreocci. Gazz. chim. XXVI, I, pag. 13.
(2) L. Francesconi, Gazz. chim., XXII, parte Iª, pag. 181; XXIII, p. 2ª, pag. 457.

Per mettere inoltre iu perfetto accordo il loro duplice comportamento di acidi dichetonici e diossilattoni con la loro formula di costituzione, si deve fissare il doppio legame tra l' ossidrile e la catena laterale

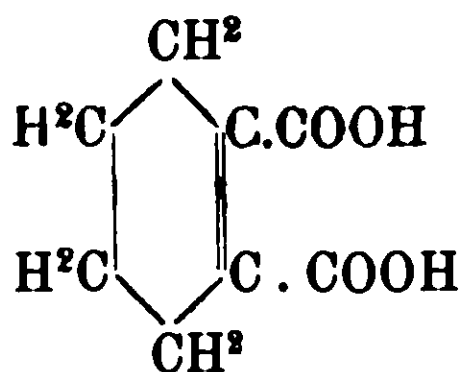
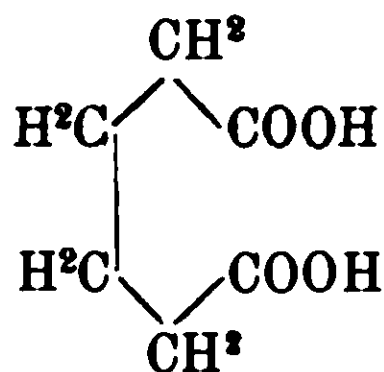
```
      A      B                                      A      B

     CH3                                           CH3
      .                                             .
      C      CH2                                    C      CH2
    /   \ H /   \                                 /  | \ H /  \
H2C|     C       C—OH           ——▷           H2C|   |  C      CO
   | α | β       ||                              | α | β |      |
 OC \    C \    / C—CH—COOH                    OC \  |  C \    / CH.CH.COOH
      C   H  CH2      .                             C   H  CH2       .
      .              CH3                            .               CH3
     CH3                                           CH3
```

Per l' azione simultanea, idrolitica dell' alcali caustico ed ossidante del permanganato potassico, si rompono i nuclei tetrametilenchetonico (α) ed esametilenchetonico B nei carbonili rispettivi; si brucia quindi la catena laterale e l' ossidazione si ferma all'incontro dei metileni dalla parte del nucleo B, e del nucleo tetrametilenico β dalla parte del nucleo α.

La formula di costituzione che risulta per questo prodotto di ossidazione derivato del tetrametilene e che chiamerò *acido α-santorico* è perciò la seguente

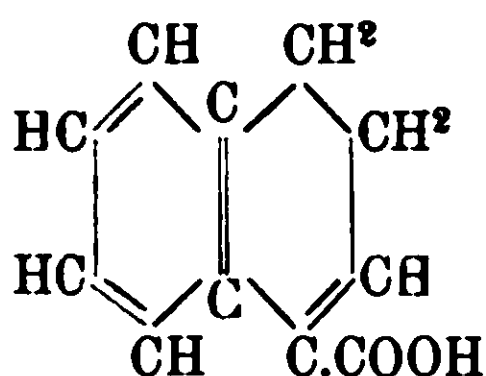
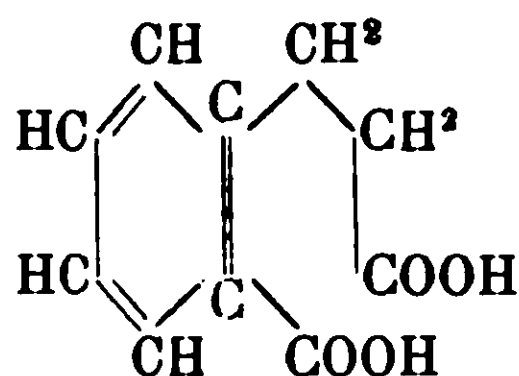
```
            CH3
             .
   HOOC—C|\
         |  CH.CH2.COOH
         |  |
         |  CH.CH2.CH2.COOH
   HOOC—C|/
             .
            CH3
```

Il meccanismo della ossidazione segue la regola dedotta principalmente dal v. Baeyer dallo studio degli acidi idroftalici; cioè che il permanganato potassico *a freddo* non attacca le catene polimetileniche e non brucia i metileni.

Questo caso presenta difatti la più grande analogia con la formazione dell' acido adipico dall' acido Δ_2-tetreidroftalico: [1]

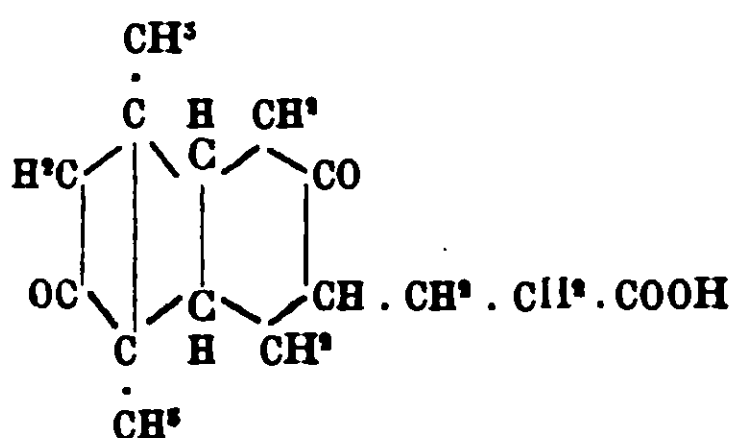
[1] V. Baeyer, Ann. 258, pag. 209.

```
        CH²                       CH²
 H²C ⁄   ＼ C.COOH          H²C ⁄   ＼ COOH
   |      ‖                   |
 H²C ＼  ⁄ C . COOH         H²C ＼  ⁄ COOH
        CH²                       CH²
```

Acido Δ_1 Tetreidroftelico — Acido Adipico

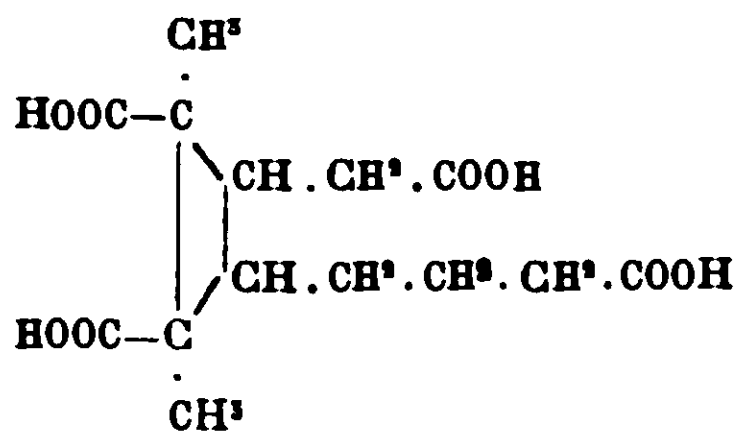
ed o.carboidrocinnamico dall' acido $\Delta_1\alpha$-diidronaftoico [1]

```
     CH    CH²                 CH    CH²
HC ⁄⁄ ＼ C ⁄ ＼ CH²        HC ⁄⁄ ＼ C ⁄ ＼ CH²
 |       ‖      |           |       ‖      |
HC ＼＼ ⁄ C ＼ ⁄⁄ CH        HC ＼＼ ⁄ C ＼   COOH
     CH    C.COOH              CH    COOH
```

Acido $\Delta_1\alpha$-diidronaftoico — Acido o.carboidrocinnamico

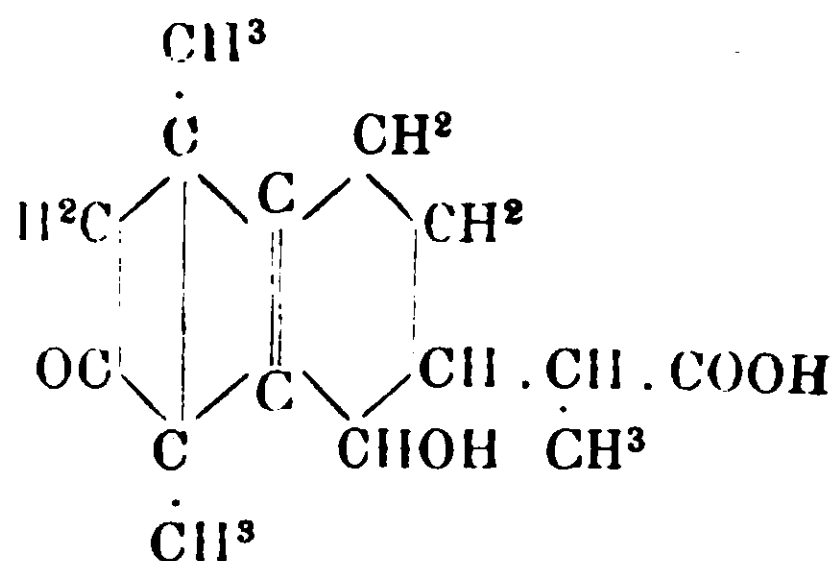
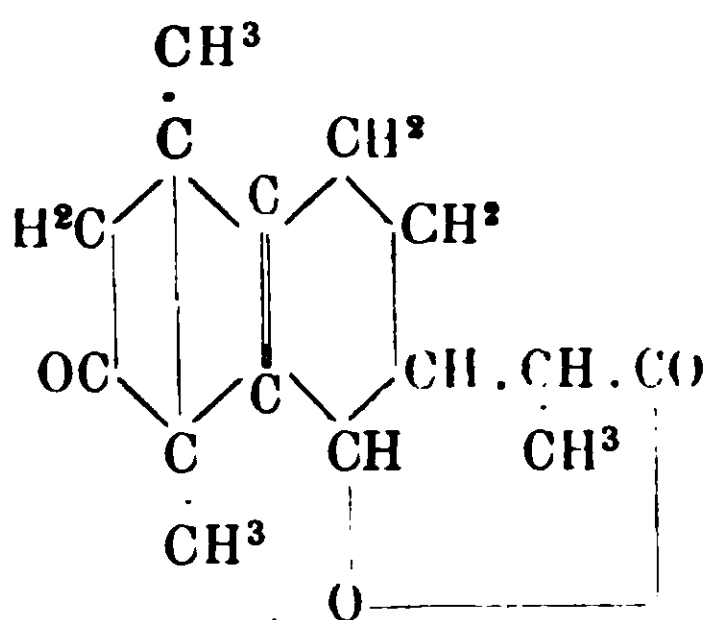
(¹) Con ciò verrebbe anche provato indirettamente che la catena laterale degli acidi santonico e metasantonico, e per conseguenza quella dell'acido santoninico e della santonina è catena isopropilica, poichè ammettendone la catena propilica si dovrebbe avere dall'acido santonico della formula

```
        CH³
         .
         C  H  CH²
H²C ⁄ | ＼ C ⁄ ＼ CO
  |   |    |     |
OC ＼ | ⁄ C ＼ ⁄ CH . CH² . CH² . COOH
      C   H   CH²
      .
     CH³
```

un prodotto di ossidazione della composizione seguente:

```
          CH³
           .
HOOC—C
      | ＼ CH . CH² . COOH
      |   |
      | ⁄ CH . CH² . CH² . CH² . COOH
HOOC—C
      .
     CH³
```

V. Baeyer, Ann. 266, pag. 181.

Derivati dell' acido α-santorico.

Debbo ora notare che tutte le considerazioni precedenti rimarrebbero integralmente, se alla santonina ed all' acido santoninico si attribuissero le formule seguenti

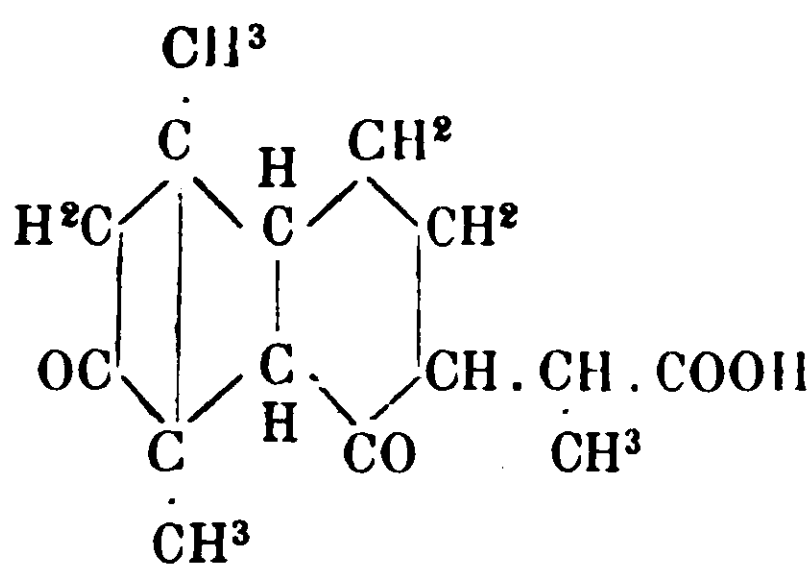
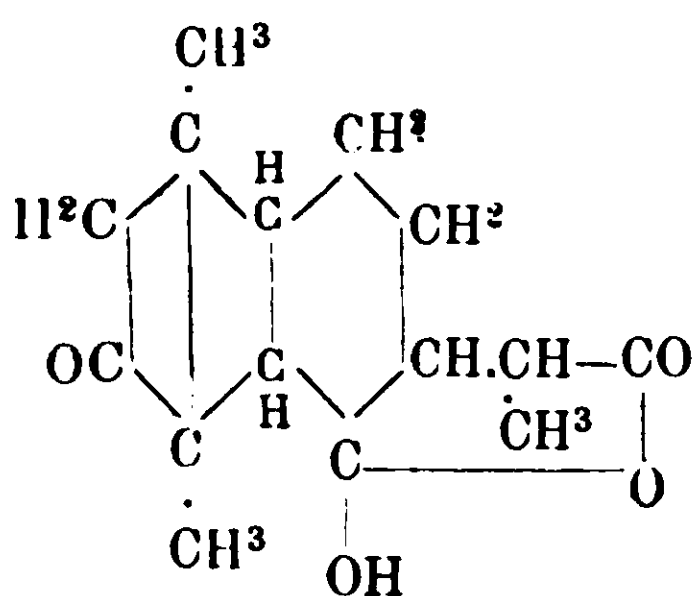
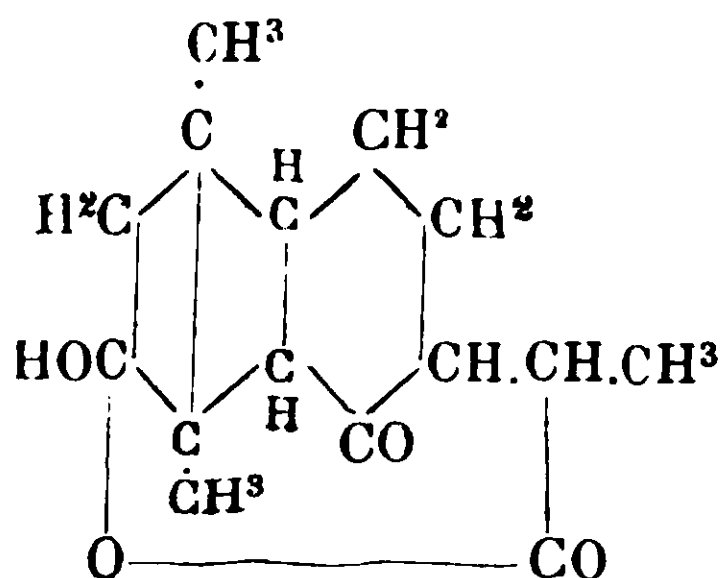
```
        CH³                                  CH³
         .                                    .
         C     CH²                            C      CH²
  H²C/ | \ C / \CH²                    H²C/ | \ C / \CH²
     |  |  ||    |                        |  |  ||    |
   OC\ | / C \ /CH.CH.CO               OC\ | / C \ /CH.CH.COOH
        C       CH   CH³  |                   C     CHOH  CH³
         .       |         |                   .
        CH³      |         |                  CH³
                O----------
```

le quali per i risultati sperimentali avevano prima un ugual grado di probabilità delle altre due formule finora ammesse in questa memoria.

Risulterebbero allora per gli acidi santonico e metasantonico le tre formule tantomeriche

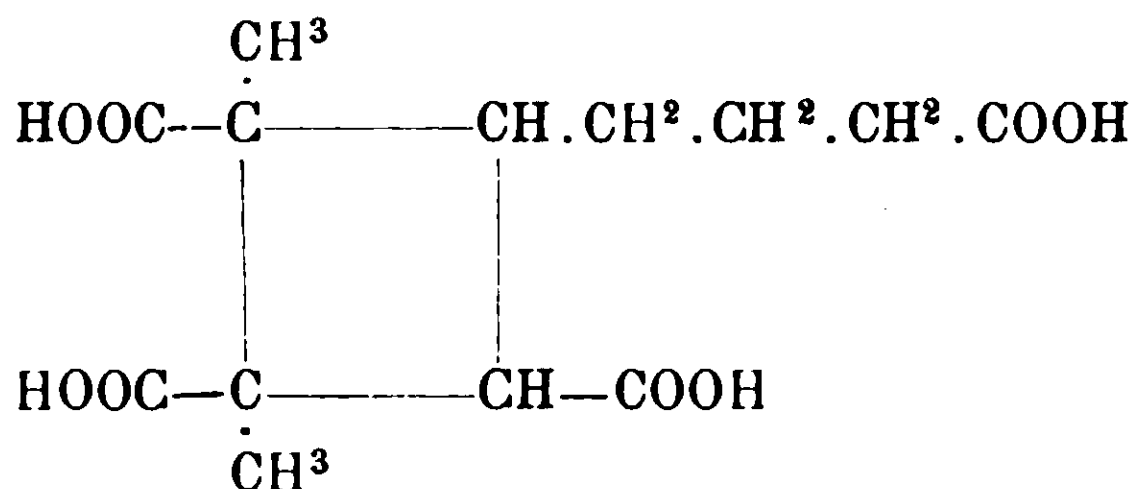
```
        CH³                                  CH³
         .                                    .
         C   H  CH²                           C   H   CH²
  H²C/ | \ C / \CH²                    H²C/ | \ C / \CH²
     |  |   |    |                        |  |   |    |
   OC\ | / C.  /CH.CH.COOH             OC\ | / C \ /CH.CH—CO
        C  H \ CO    CH³                     C   H  C  CH³   |
         .                                    .     |--------O
        CH³                                  CH³    OH
```

F. Dichetonica.

F. λ-chetonica γ-ossilattonica

```
            CH³
             .
             C   H   CH²
     H²C/ | \ C / \CH²
        |  |   |    |
     HOC\ | / C \ /CH.CH.CH³
      |     C   H  CO     |
      |    CH³            |
      O-------------------CO
```

F. γ-chetonica λ-ossilattonica.

e per l' acido α-santorico la formula

```
           CH³
           .
HOOC--C-----------CH.CH².CH².CH².COOH
           |            |
           |            |
           |            |
HOOC—C-----------CH—COOH
           .
           CH³
```

Senonchè, per interpetrare i risultati della reazione che avviene quando si riscalda l'acido santorico con gli alcali caustici ad elevata temperatura, si deve necessariamente ammettere per questo acido la formula di costituzione derivata dalla prima formula della santonina.

Acidi santoronici. Difatti l'acido α-santorico con gli alcali caustici si scinde *quantitativamente* in CO^2, *acido acetico*, *idrogeno* e *due acidi tribasici isomeri* della serie grassa $C^{10}H^{10}O^6$ che indicherò col nome di *acidi santoronici*, uno (α)*inattivo* e l' altro (β)*attivo* alla luce polarizzata.

Ciò mostra 1° che la rottura del nucleo tetrametilenico determinata dall' alcali caustico, per simultanea ossidazione ed idrolisi, avviene soltanto tra i due carboni ai quali si attaccano i metili, (l' acido acetico che si forma proviene in parti uguali da entrambi i suddetti atomi di carbonio, portandosi l' ossidazione con uguale probabilità sull' uno o sull'altro dei medesimi) poichè in caso diverso dovrebbesi avere un miscuglio di *acidi, acetico, propionico, butirrico*, ed un *miscuglio di acidi tribasici di diversa composizione*; 2° che si deve scegliere per l' acido santorico la prima formula di costituzione, poichè dalla seconda per rottura del nucleo tetrametilenico tra i due carboni contenenti i metili ne risulterebbe *acido carbonico, acetico, idrogeno*, e due acidi tribasici isomeri $C^{10}H^{16}O^6$ *entrambi otticamente attivi.*

L'attività ottica infatti è solo data dagli atomi di carbonio asimmetrici preesistenti nell'acido α-santorico e che non vengono toccati in questa scissione; mentre gli altri atomi di carbonio asimmetrici che si originano nella reaziono stessa non portano con sè

attività ottica, poichè si formano contemporaneamente i due isomeri geometrici.

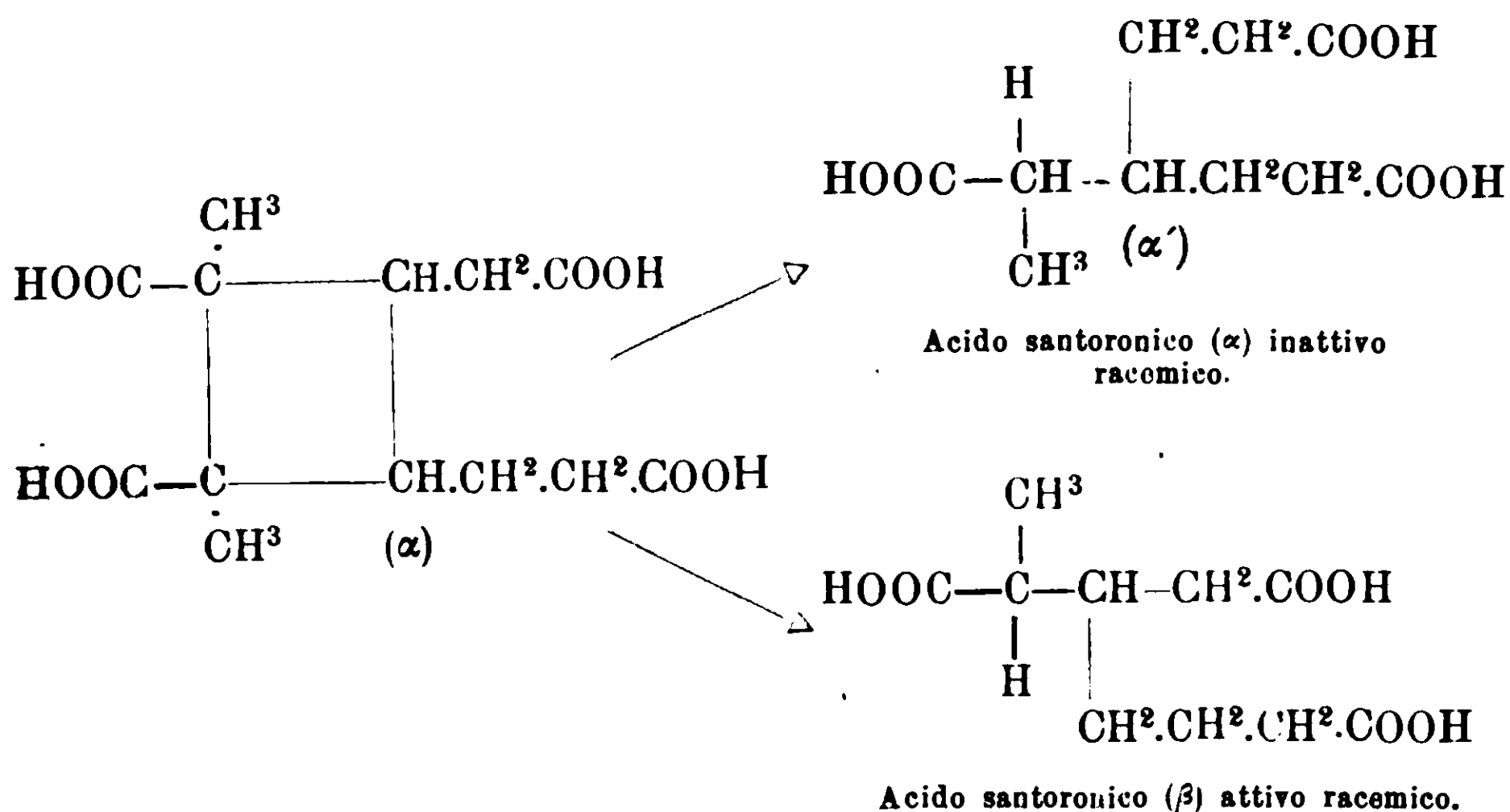
È evidente che solo ammettendo per l'acido santorico la prima formula, uno dei due acidi tribasici (α) risulta inattivo, poichè l'unico carbonio asimmetrico che in esso si trova, si è formato nella reazione e non porta con sè attività ottica, mentre uno degli atomi di carbonio asimmetrici (α') preesistente nell'acido santorico, diviene simmetrico nella scissione.

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH^3 \\ HOOC-\dot{C}-CH.CH^2.COOH \\ \quad\;\;| \qquad\qquad | \\ HOOC-\dot{C}-CH.CH^2.CH^2.COOH \\ \quad\;\; CH^3 \qquad (\alpha) \end{array}$$

$$HOOC-\underset{CH^3}{\overset{H}{CH}}-\underset{(\alpha')}{\overset{CH^2.CH^2.COOH}{CH}}.CH^2CH^2.COOH$$

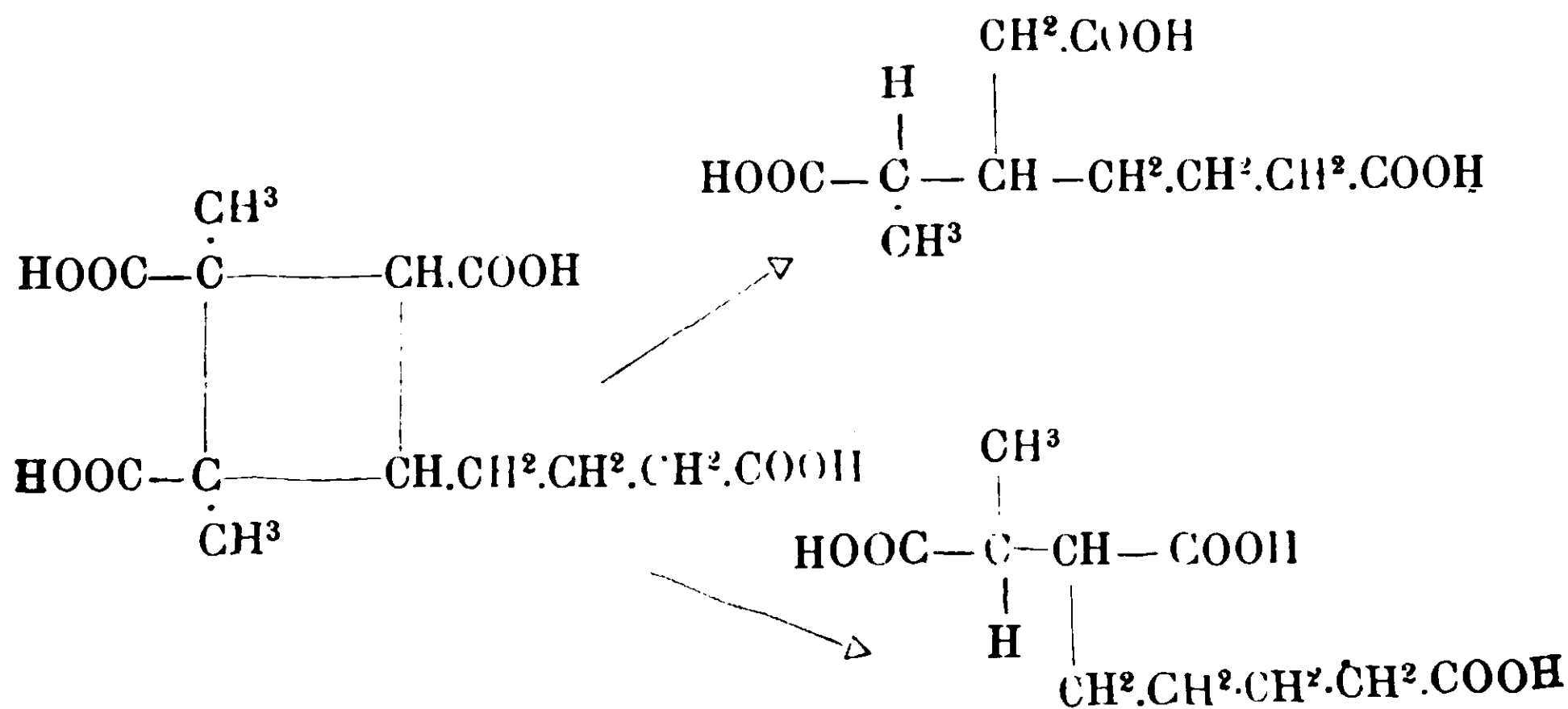
Acido santoronico (α) inattivo racemico.

$$HOOC-\underset{H}{\overset{CH^3}{C}}-\underset{CH^2.CH^2.CH^2.COOH}{CH}-CH^2.COOH$$

Acido santoronico (β) attivo racemico.

Mentre ammettendo per l'acido α-santorico l'altra formula, ne dovrebbero risultare i due acidi tribasici racemici otticamente attivi.

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH^3 \\ HOOC-\dot{C}-CH.COOH \\ \quad\;\;| \qquad\qquad | \\ HOOC-\dot{C}-CH.CH^2.CH^2.CH^2.COOH \\ \quad\;\; CH^3 \end{array}$$

$$HOOC-\underset{CH^3}{\overset{H}{C}}-\overset{CH^2.COOH}{CH}-CH^2.CH^2.CH^2.COOH$$

$$HOOC-\underset{H}{\overset{CH^3}{C}}-\underset{CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.COOH}{CH}-COOH$$

Stabilite definitivamente le formule di costituzione degli acidi santonico, metasantonico ed α santorico, non mi sembra inopportuno di fare anche qualche considerazione intorno alle formule stereochimiche delle suddette sostanze.

Anzitutto è evidente che l'ossidazione degli acidi santonico e metasantonico col permanganato a freddo non può dare che un solo prodotto, essendo la posizione delle catene laterali carbossilate fissata dalla posizione relativa dei nuclei esacarbonico (B) e tetrametilenchetonico (α) rispetto al piano del tetrametilene (β).

Benchè il numero delle formule stereochimiche diverse che possono immaginarsi sia considerevole, pure è da ritenersi che le formule più probabili sono le due seguenti:

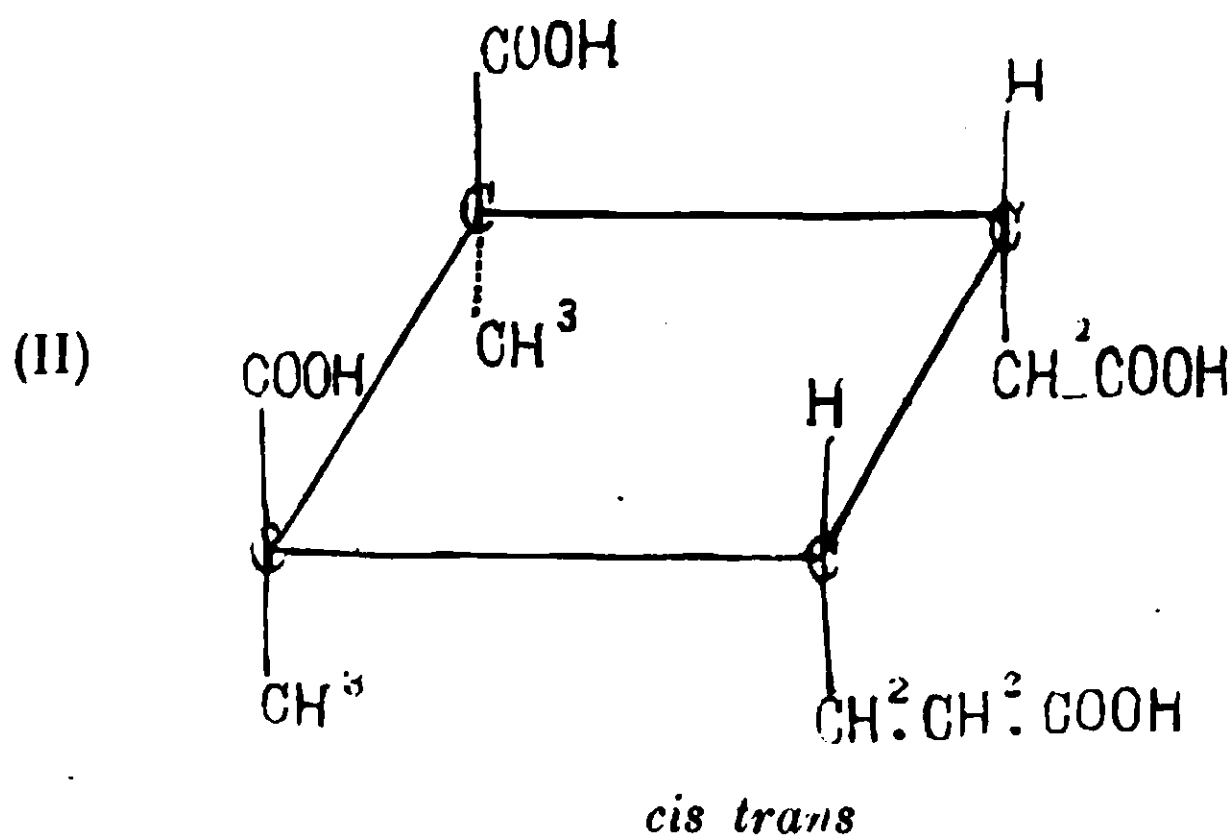
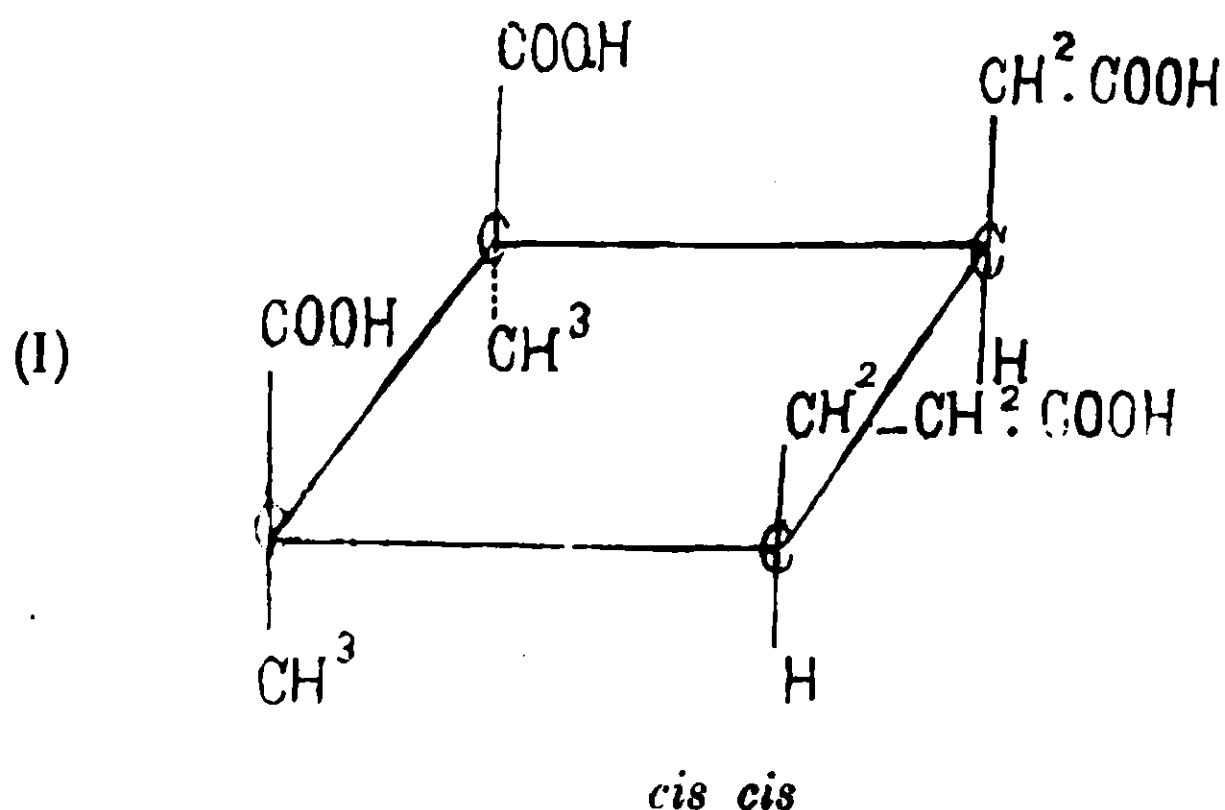
(I)

COOH | C | CH³ — CH².COOH | C | H — COOH | C | CH³ — CH².CH².COOH | C | H

cis cis

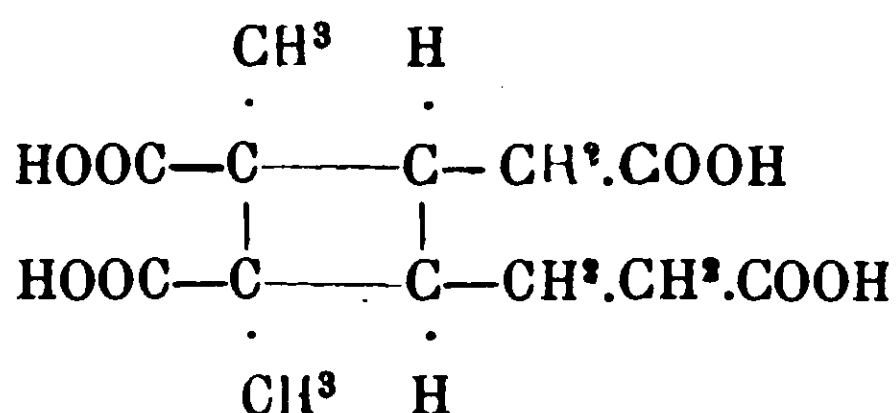
(II)

COOH | C | CH³ — H | C | CH².COOH — COOH | C | CH³ — H | C | CH².CH².COOH

cis trans

La prima *cis cis* deriva dalle formule degli acidi santonico e metasantonico, nella quale il nucleo esacarbonico B, e tetrametilenchetonico (α), si trovano dalla medesima parte rispetto al piano determinato dal tetrametilene; mentre la seconda *cis-trans*, deriva dalla formula nella quale i due suddetti nuclei si trovano in posizione opposta rispetto a quel piano.

Considerando però che negli acidi santonico e metasantonico il carbossile ed il carbonile λ possono costituirsi ad aggruppamento ossilattonico, si deve preferire per essi le formule con i due nuclei dalla stessa parte del piano del tetremetilene e per conseguenza la formula *cis cis* per il loro prodotto di ossidazione.

L'acido α santorico pertanto si può considerare come risultante dalla unione di due acidi bibasici della serio grassa; o dimetilsuccinico e pimelico, o metilglutarico e metiladipico

```
         CH³  H
          ·   ·
HOOC—C——C—CH².COOH
          |   |
HOOC—C——C—CH².CH².COOH
          ·   ·
         CH³  H
```

I derivati stereochimici e strutturali di questo acido possono essere assai numerosi trattandosi di un caso più complesso di quello presentato dagli acidi bibasici derivati dell'*esa-penta* e *tetremetilene*, studiati principalmente dal v. Baeyer e dal Perkin.

Da questo acido però si è ottenuto sinora un acido isomero, una monoanidride, due bianidridi ed un acido chetonico bibasico, i quali sono tra di loro nelle relazioni seguenti:

Acido β santorico. L'acido α santorico riscaldato al punto di fusione (176^0) elimina una molecola di acqua e dà una monoanidride fus. 193^0, riscaldato invece nell'anidride acetica dà una bianidride fus. 151^0. Queste due anidridi assorbendo gli elementi dell'acqua si convertono in uu altro acido tetrabasico evidentemente isomero stereochimico del santorico, e che chiamerò β *santorico*.

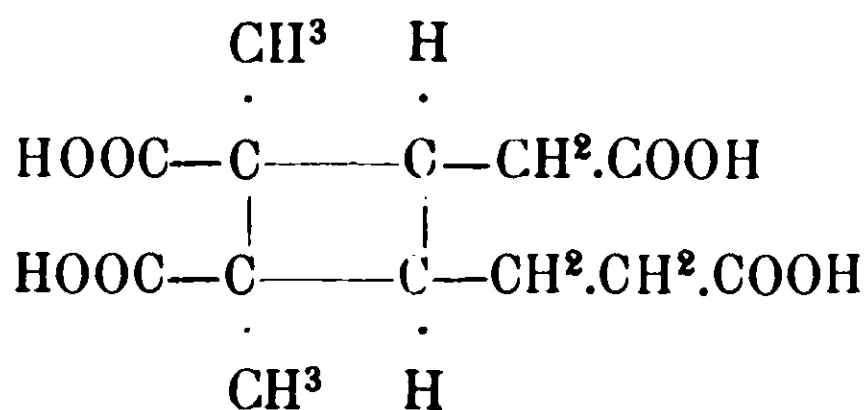
Questo acido riscaldato verso 135^0 elimina una molecola di acqua senza fondere e ridà la sua monoanidride fus. 193^0, e riscaldato nell'anidride acetica dà la bianidride fus. 151^0.

L'acido α santorico inoltre trattato con anidride acetica a freddo si converte in una bianidride fus. 134°, la quale assorbendo gli elementi dell' acqua ridà l'acido α santorico stesso, e riscaldata al punto di fusione si converte nell'altra bianidride fus. 151°.

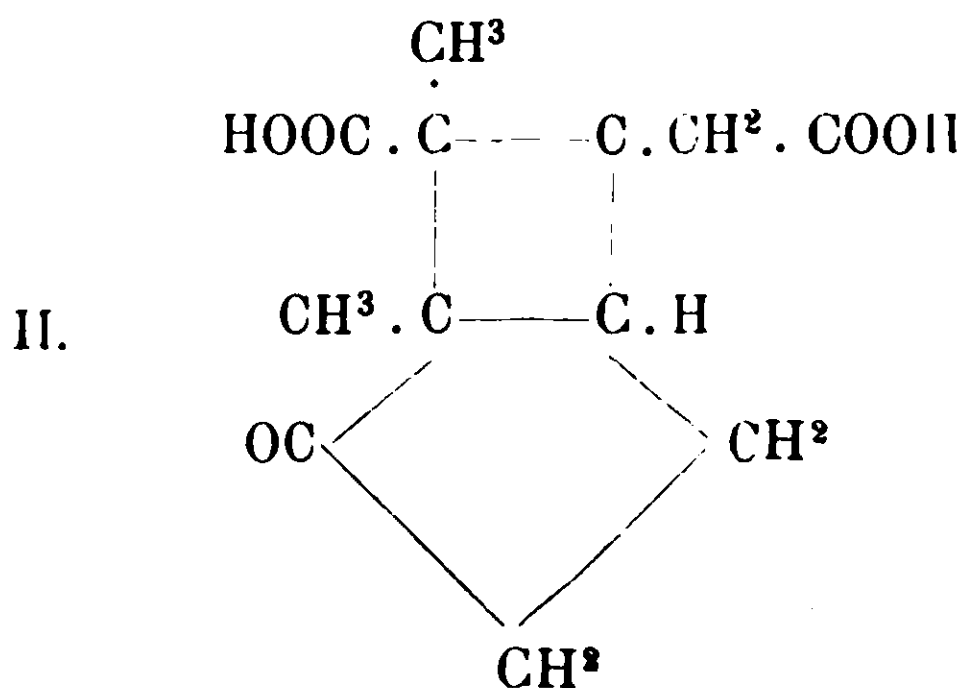
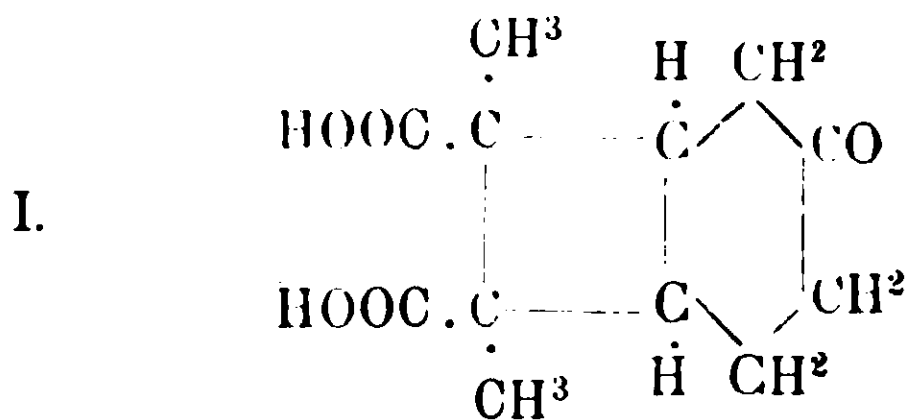
Finalmente l' acido α santorico riscaldato in tubi chiusi con acido cloridrico concentrato, si trasforma nel suo isomero.

Acidocheto β santorico. Il riscaldamento dell' acido santorico a 170-180° genera l'anidride del suo isomero; se questa a sua volta si riscalda a 260-280° elimina simultaneamente acqua ed anidride carbonica e si converte nell' anidride di un acido chetonico bibasico, che chiamerò cheto β santorico.

Data agli acidi α e β santorico la formula di struttura

```
         CH3    H
          .     .
HOOC—C———C—CH2.COOH
      |     |
HOOC—C———C—CH2.CH2.COOH
      .     .
     CH3    H
```

si comprende facilmente che tra le numerose formule di costituzione che possono derivarsi per questo acido chetonico, le due seguenti sono le sole probabili

```
           CH3     H  CH2
            .      .  / \
      HOOC.C ——— C/   \CO
            |      |     |
I.          |      |     |
      HOOC.C ——— C\   /CH2
            .      .  \ /
           CH3     H  CH2
```

```
          CH3
           .
   HOOC.C ——— C.CH2.COOH
          |      |
          |      |
II.  CH3.C ——— C.H
         /        \
       OC          CH2
         \        /
          \      /
            CH2
```

poichè risulta dagli studi comparativi dell'Awers, sugli acidi bibasici della serie grassa (¹), che mentre negli acidi a catena succinica e glutarica è massima l'attitudine a dare le anidridi e minima o nulla l'attitudine a chiudersi a chetoni ciclici, negli acidi a catena adipica e pimelica al contrario è minore l'attitudine a dare anidridi che a chiudersi a nucleo chetonico.

Santorone. Riscaldando a 400° la massa alcalina contenente allo stato di sali sodici il miscuglio in parti uguali dei due acidi santoronici, ne distilla un chetone della formula $C^8H^{14}O$ che chiamerò *santorone.*

Questo chetone è una sostanza unica ed è inattivo, e nelle suddette condizioni (quando si evita che la massa si carbonizzi) si ottiene in proporzione del 20 % degli acidi decomposti, mentre se entrambi gli acidi prendessero parte alla produzione del chetone, questo dovrebbe consistere in un miscuglio e la resa dovrebbe raggiungere il 41 %.

Se poi si decompone un miscuglio di acidi in proporzione variabile, la resa in chetone aumenta colla proporzione dall'acido inattivo rispetto all'acido attivo, ed essendo il chetone inattivo alla luce polarizzata, ne viene di conseguenza che esso prende origine soltanto dall'acido santoronico inattivo. Durante la distillazione del chetone si svolge un miscuglio di idrocarburi, e nella massa alcacalina rimangono allo stato di sali, un miscuglio di acidi monobasici della serie grassa. Questi acidi non si poterono separare, nè per distillazione frazionata, nè cristallizzandone frazionatamente i sali di calcio e di argento. Però dalle temperature limiti di ebollizione del miscuglio (185-215°), dal peso molecolare (131) della frazione che bolle alla temperatura intermedia, dalle analisi delle singole frazioni dei sali di calcio e di argento e finalmente dall'odore che rammenta gli acidi caproico e butirrico, si può argomentare che si ha un miscuglio di acidi di diverso numero di atomi di carbonio.

Da tutto ciò è evidente che l'acido santoronico α inattivo simmetrico subisce una decomposizione netta dando origine ad un unico chetone, al quale si potrebbe attribuire l'una o l'altra delle

(¹) Ann. 202, pag. 132.

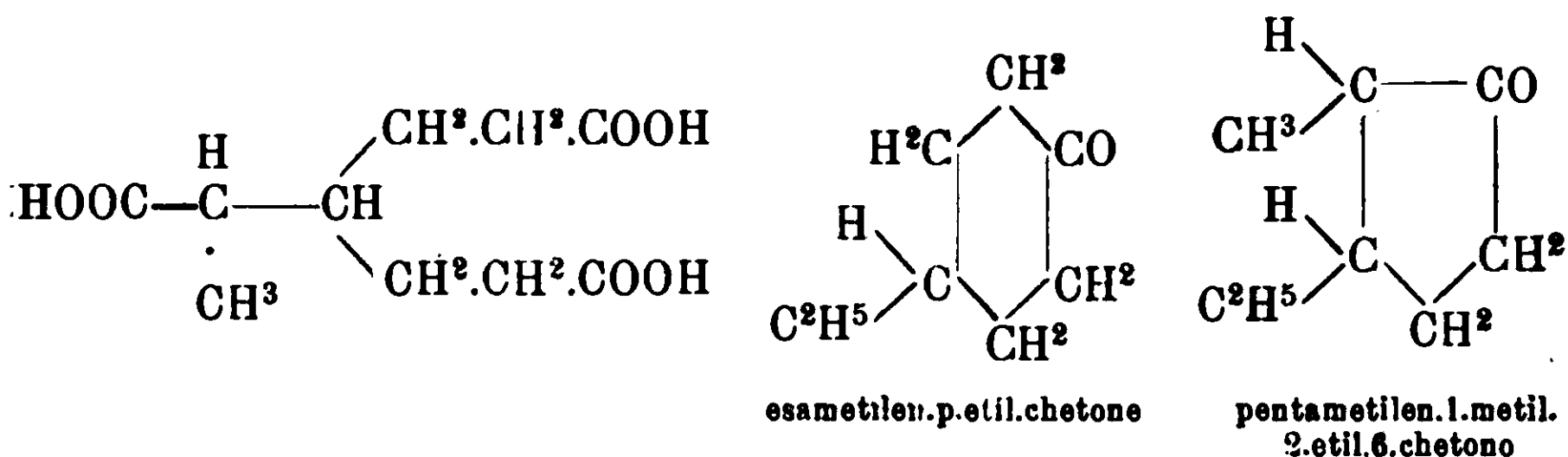
due formule seguenti, ma delle quali la prima mi sembra ancora preferibile [1].

$$HOOC-\overset{H}{\underset{CH^3}{C}}-CH\begin{cases}CH^2.CH^2.COOH\\ CH^2.CH^2.COOH\end{cases}$$

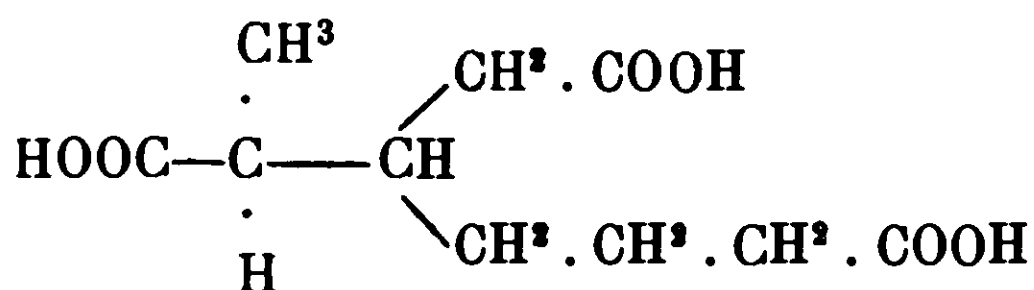
$$\begin{array}{c}CH^2\\ H^2C\quad CO\\ \overset{H}{C^2H^5}>C\quad CH^2\\ CH^2\end{array}$$

esametilen.p.etil.chetone

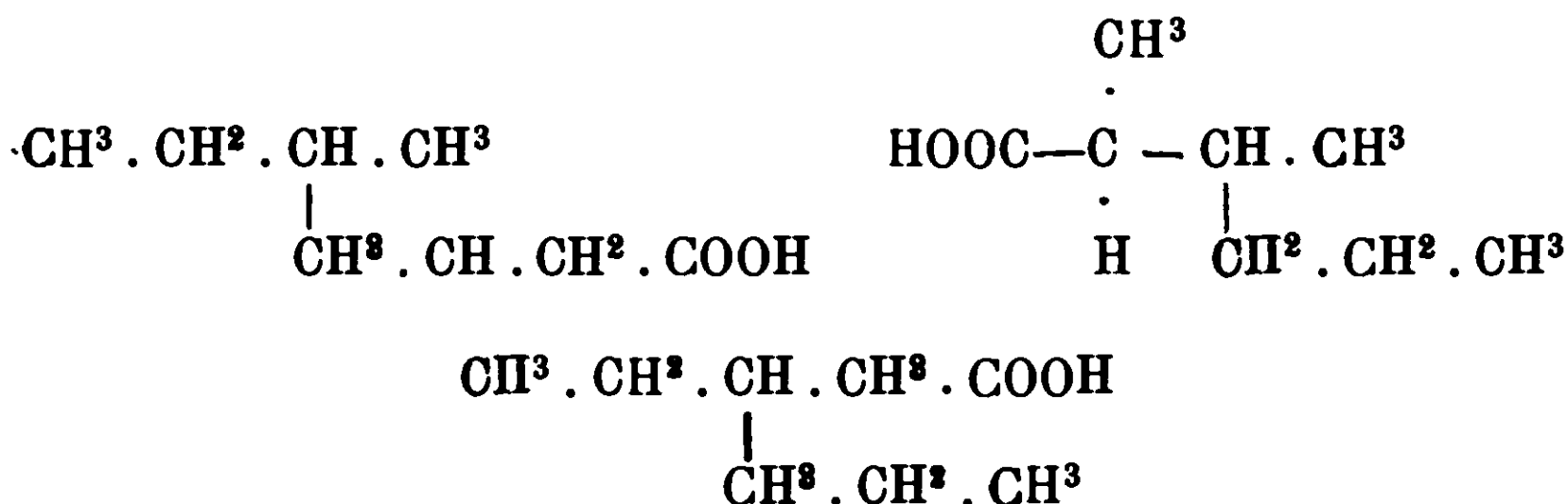
$$\begin{array}{l}\overset{H}{CH^3}>C - CO\\ \overset{H}{C^2H^5}>C\quad CH^2\\ \quad\quad CH^2\end{array}$$

pentametilen.1.metil.2.etil.6.chetone

Questo chetone differisce dall'unico chetono di tale composizione einora conosciuto, l' *esametilendimetilchetone* di Kipping [2] e Zelinsky [3] per il suo punto di ebullizione e per il punto di fusione della ossima.

Miscuglio di acidi della serie grassa. L'acido santoronioo β attivo disimmetrico

$$HOOC-\overset{CH^3}{\underset{H}{C}}-CH\begin{cases}CH^2.COOH\\ CH^2.CH^2.CH^2.COOH\end{cases}$$

subisce invece una decomposizione più profonda e complessa. Per l'azione dell'alcali elimina probabilmente due molecole di anidride carbonica e dà un acido od un miscuglio di questi tre acidi monobasici ad otto atomi di carbonio

$$CH^3.CH^2.\underset{CH^2.CH.CH^2.COOH}{CH}.CH^3 \qquad HOOC-\overset{CH^3}{\underset{H}{C}}-\underset{CH^2.CH^2.CH^3}{CH}.CH^3$$

$$CH^3.CH^2.\underset{CH^2.CH^2.CH^3}{CH}.CH^2.COOH$$

[1] Rend. R. Acc. Lincei, voi. 2°, serie 5ª, fasc. 6°, pag. 214.

[2] J. Chem. Soc., t. 67, pag. 349.

[3] Ber. 1895, pag. 780.

sul quale agisce ulteriormente l' alcali caustico, dàodo origine ad idrocarburi e ad acidi inferiori della serie grassa.

Mi distolsero dall'insistere nel loro studio, la difficoltà di separare tra di loro questi acidi non potendone avere a mia disposizione la quantità indispensabile (per la rendita esigua che si ha nella loro preparazione assai laboriosa), ed il convincimento, che da una reazione così complessa, avrei difficilmente tratto altre prove per la costituzione dell'acido santoronico attivo.

Santorene. Facendo agire il jodio e fosforo rosso sul santorone $C^8H^{14}O$ si ottiene un idrocarburo saturo C^8H^{16}, bollente a 134° dall'odore tra l'aromatico ed il petrolico, al quale venne assegnata la formula di struttura derivata da quella del chetone per sostituzione di due atomi di idrogeno all' ossigeno carbonilico. Questo idrocarburo che chiamerò *santorene* non corrisponde ad alcuno degli idrocarburi conosciuti della medesima composizione ottenuti per altra via, (1) avendone il punto di ebullizione considerevolmente più elevato.

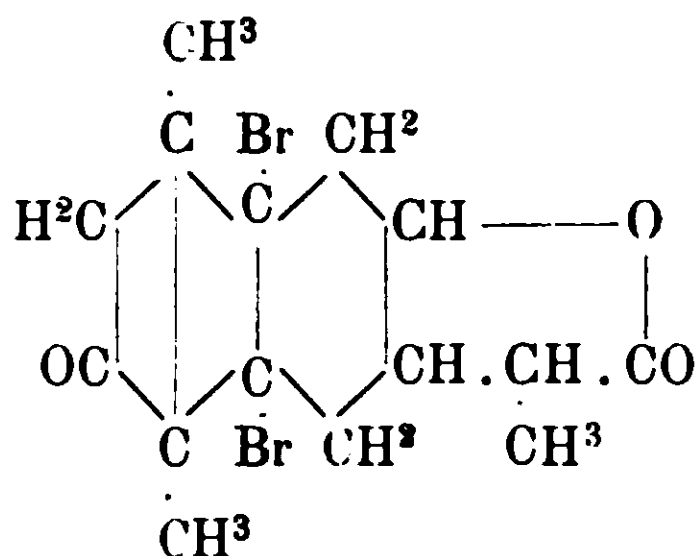
In seguito ai lavori di Markownikoff (2) e di Zelinsky (3), dai quali risulta che questi idrocarburi ciclici modificano ordinariamente il loro nucleo per l'azione dell'acido jodidrico a temperatura elevata, divenendo incerta la relazione tra le formule del chetone e dell'idrocarburo, ho rinunciato all'idea di fare la sintesi di questo, riducendo l' etilbenzol con acido jodidrico (metodo di Berthelot-Wreden) ed ho rivolto ora i miei tentativi alla sintesi del chetone.

Azione del bromo sulla santonina e sull' acido santonico.

Acido trichetosantonico. Cannizzaro e Sestini (4) facendo reagire il bromo sulla soluzione cloroformica ed acetica della santonina, ne ottenevano un composto instabile di colore rosso vivo, della composizione $C^{15}H^{18}O^3Br^2$. La santonina non addiziona dunque che una sola molecola di bromo (4), la quale probabilmente va a discio-

(1) Wreden. Ann. 187, pag. 157.
(2) Berichte, 30, pag. 1211, 1214, 1222.
(3) Berichte, 28, pag. 781; 30, pag. 387.
(4) Gazz. chim., vol. III, pag. 241.

gliere il doppio legame che unisce i due atomi di carbonio comuni ai due nuclei A, B

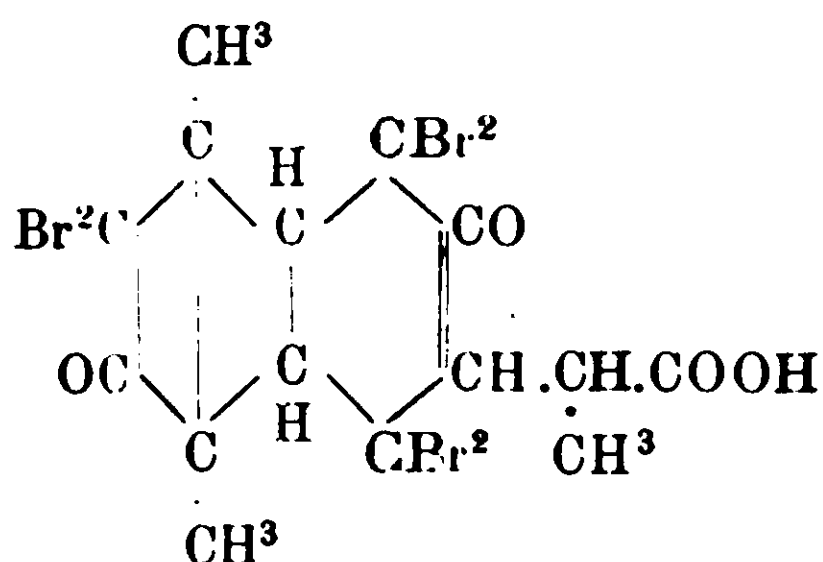
```
           CH³
            .
           C  Br CH²
     H²C/  \C/  \CH ——— O
       |   |  |    |       |
       |   |  |    |       |
     OC\   /C\  /CH.CH.CO
           C  Br CH²   CH³
            .
           CH³
```

La stessa reazione gli autori tentarono anche sull' acido santonico, però non avendone ottenuto risultati immediati non vi insisterono ulteriormente e rivolsero le loro ricerche ad altra direzione.

Avendo voluto pertanto ripetere queste reazioni ho potuto ancor io constatare che il composto bibromurato della santonina non si presta, per la sua grandi instabilità, a farne oggetto di studio, mentre dall' acido santonico ho potuto ottenere un composto stabilissimo, della composizione $C^{15}H^{14}O^{7}$ che chiamerò acido *trichetosantonico.*

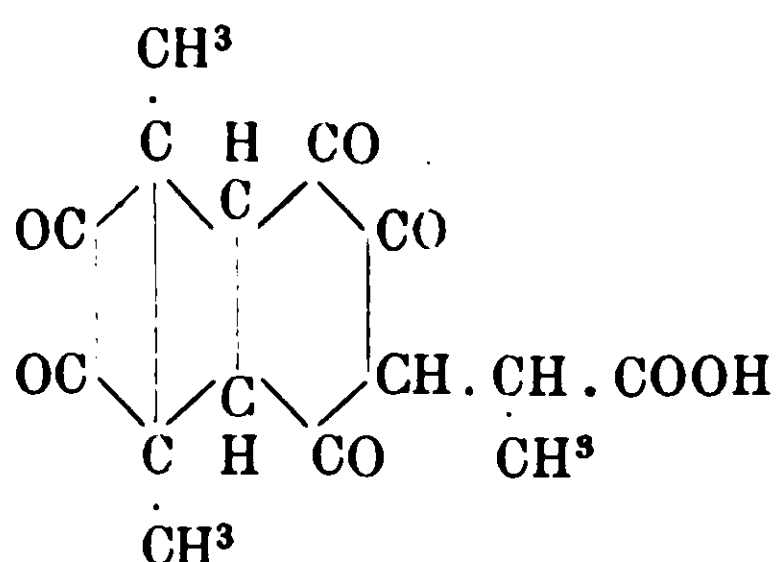
Questo acido si forma per decomposizione lenta e spontanea di un prodotto bromurato intermedio e mentre dà sali metallici in cui si dimostra *acido bibasico,* dà invece un *etere monoalchilico* allorchè si eterifica, o con alcool ed acido cloridrico gassoso (anche prolungando l'eterificazione per lungo tempo) o con alcoolato e joduro alchilico.

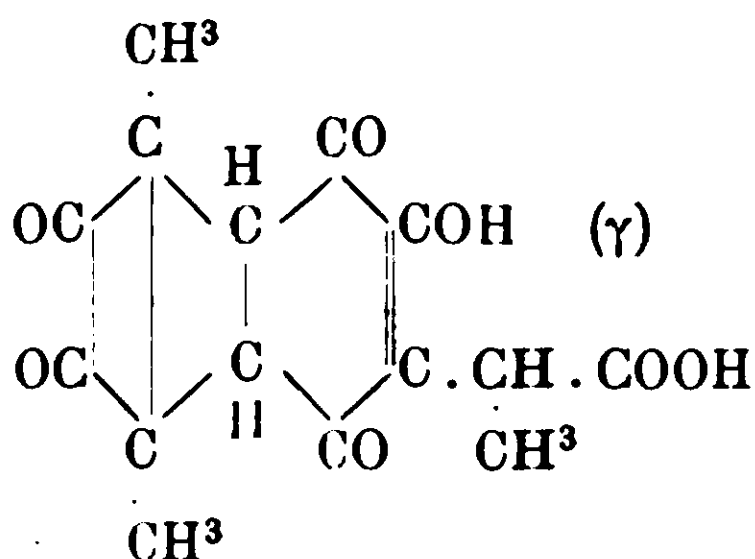
Questo etere è però a sua volta solubile nei carbonati alcalini, e dalle soluzioni ne riprecipita inalterato per mezzo degli acidi.

La formula di costituzione che spiega tutto il comportamento di questo acido e la sua origine, deriva da quella dell' acido santonico, sostituendo prima tutti gli atomi di idrògeno dei metileni per mezzo del bromo

```
             CH³
              .
              C   H   CBr²
     Br²C  /  \  C  /  \ CO
          |   |  |      ||
      OC  \  |  / C \   / CH.CH.COOH
              C   H   CBr²    .
              .              CH³
             CH³
```

e quindi tutto il bromo per mezzo dell'ossigeno.

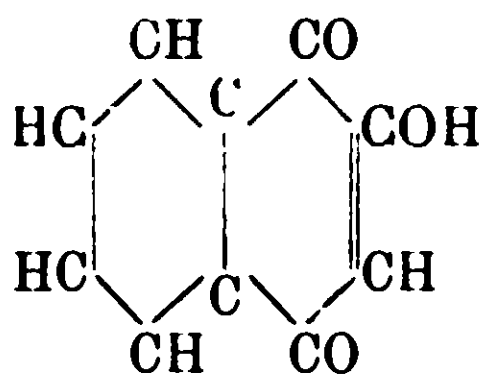
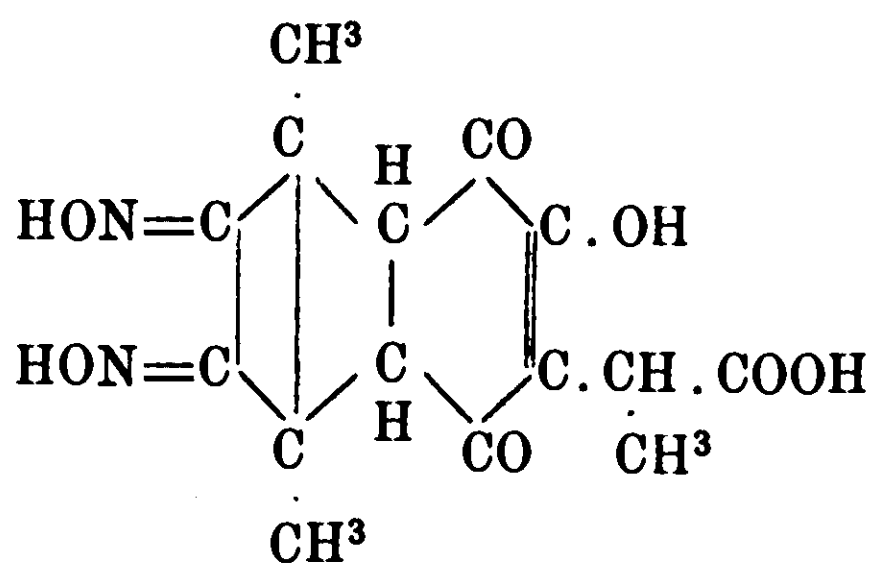
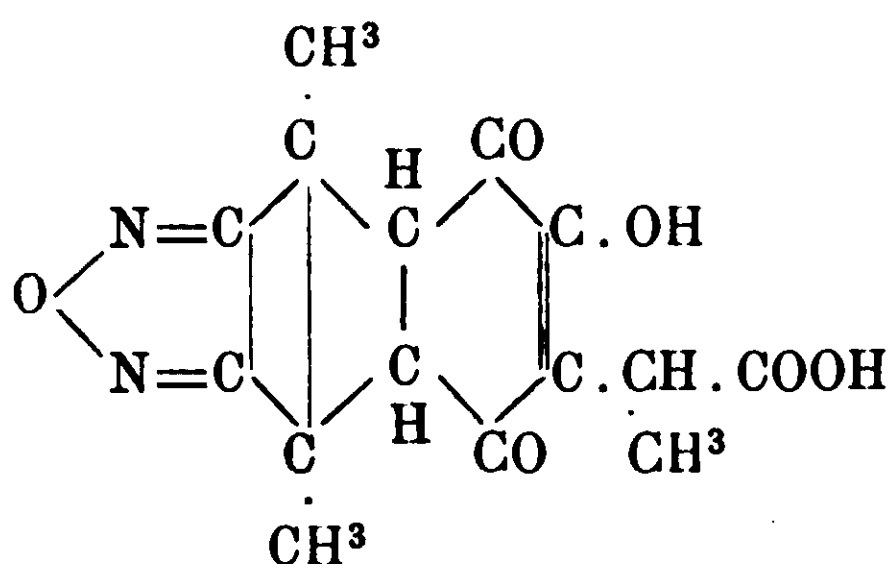
Si ottiene così un acido della seguente costituzione

```
            CH³
             .
             C   H   CO
     OC  /  |  \ C /  \ CO
         |  |   |      |
     OC  \  |  / C \  / CH . CH . COOH
             C   H   CO        .
             .                CH³
            CH³
```

il quale però reagisce nella forma tautomerica di γ ossiacido non saturo

```
             CH³
              .
              C   H   CO
     OC  /  |  \ C  /  \ COH    (γ)
         |  |    |      ||
     OC  \  |  / C  \  / C . CH . COOH
              C   H   CO        .
              .               CH³
             CH³
```

alla quale corrispóndono perfettamente tutte le sue proprietà.

Questo acido dà l'etere alchilico per il suo carbossile e dà sali in cui si mostra bibasico, perchè l'ossidrile γ per la presenza del carbonile vicino acquista proprietà semiacide, come l'ossidrile dell'*acido naftalinico* (2 oxy α naftochinone) (1)

(1) Il Baltzer (Berichte, 14, pag. 1900) oltre i sali, ottiene anche l'etere etilico dell'acido naftalinico, facendo reagire il sale di argento col joduro di etile. Se io non ho potuto eterificare anche il γ ossidrile dell'acido trichetosantonico, ciò si deve probabilmente alla influenza della catena laterale carbossilica.

```
       CH   CO
HC/ \ C / \ COH
  |     |    ||
HC \  / C \ / CH
       CH   CO
```

Esso non reagisce con l' anidride acetica, non addiziona gli idracidi e perciò non ha ossidrile alcoolico o fenico nè ossigeno allo stato di ossido etilenico; si dimostra invece acido cbinonico per l'intensa colorazione gialla della sua soluzione acquosa e perchè si combina con l'idrossilammina per dare una *diossima* ed una *diossima anidride*, alle quali vengono certamente le formule seguenti:

```
        CH³                                        CH³
        .                                          .
        C   H   CO                                 C   H   CO
HON=C/ | \ C / \ C.OH                     N=C/ | \ C / \ C.OH
    |  |    |     ||                    O<    |  |    |     ||
HON=C\ | / C \ / C.CH.COOH                N=C\ | / C \ / C.CH.COOH
        C   H   CO   CH³                       C   H   CO   CH³
        .                                          .
        CH³                                        CH³

      Diossima                                Diossima anidride
```

Difatti soltanto gli *ortochinoni* reagiscono facilmente con l'idrossilammina e dunno diossima o diossima anidride ([1]), mentre i *parachinoni* reagiscono più difficilmente e solo allorchè l' idrogeno dei carboni adiacenti ai carbonili non è sostituito da altri elementi o da radicali alcoolici; inoltre le ossime corrispondenti non dànno anidridi ([2]).

Ciò spiega perchè l'acido trichetosantonico essendo contemporaneamente *ortochinone* e *parachinone tetrasostituito*, non può dare che la diossima e diossima anidride corrispondente all'ortochinone.

Debbo perciò notare che sebbene di questo acido (il quale è stato

([1]) Awers und Meyer. Ber. 22, pag. 1991 — Goldsmidt. Ber. 16, pag. 2177; Ber. 17, pagine 213 e 2061.

([2]) Goldsmidt. Loco citato — Kermann. Ann. 279, pag. 27 — Nietzky und Kermann. Ber. 20, pag. 614 — Nietzky und Guitermann. Ber. 21, pag. 433.

da me ottenuto recentemente) io non abbia fatto che i sudetti derivati, questi però mi sembrano da sè sufficienti a chiarirne la costituzione in modo il più evidente.

Riassumendo, un insieme di molti fatti concorre a dimostrare le formule di costituzione degli acidi santonico, metasantonico, della metasantonina e dei loro derivati gli acidi α e β santorico, α e β santoronico, trichetosantonico. Non rimane da compiersi che lo studio della stereoisomeria degli acidi santorici e delle rispettive anidridi, ciò che mi propongo di fare e per cui mi astengo da qualunque considerazione su questo argomento.

Rimarrebbe ancora da scegliersi tra le due formule di struttura probabili tanto nell'acido cheto β santorico, quanto nel santorone [1] e benchè io ritengo che le prime già da me adottate nella precedente memoria [2] siano ancora da preferirsi, pure non avrei mancato di fare altre esperienze a questo scopo se, per aver intrapreso altro genere di ricerche, non mi fosse mancato il tempo necessario per il lungo e penoso lavoro di prepararmi il materiale di studio.

Tuttavia spero di togliere in breve questa incertezza, di chiarire inoltre la costituzione degli acidi *isosantonico* e *parasantonico* [3] che per il loro comportamento si distaccano nettamente dai loro isomeri generatori, gli acidi santonico e metasantonico, e di compiere con ciò la storia di tutti questi interessanti composti a quindici atomi di carbonio.

---

(1) Per questo chetone, la reazione con la benzaldeide non ha dato risultati decisivi. (Vedasi nella parte sperimentale).

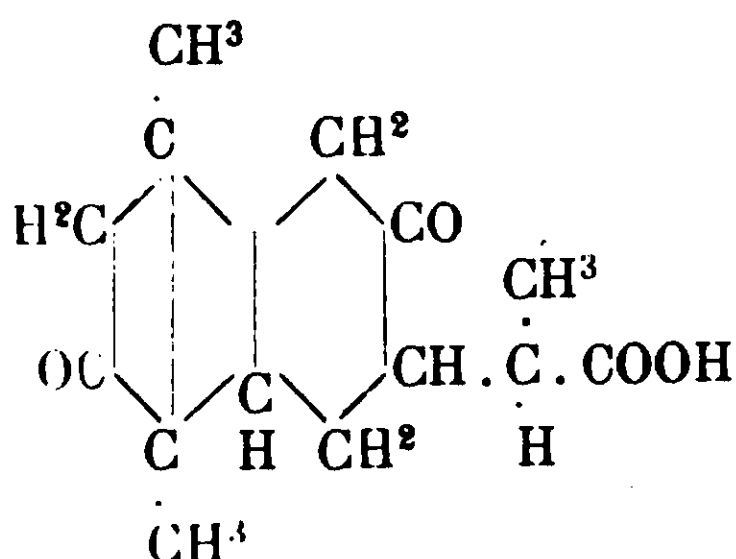
(2) Rend. Acc. dei Lincei, vol. 2°, serie 5ª, fog. 6°, pag. 214.

(3) I risultati delle prime esperienze eseguite su questi due acidi sono pubblicati in una memoria in questa Gazz. Chim., vol. XXV, 2ª, pag. 461. In questo periodico si pubblicheranno in breve i risultati delle ricerche successive.

Parte sperimentale [*].

Acido santonico.

Si ottenne la prima volta dai prof. Cannizzaro e Sestini [1].

```
          CH³
          .
          C     CH²
   H²C /  |  \  / \ CO
      |   |   |   |      CH³
      |   |   |   |       .
    OC \  | / C \ / CH . C . COOH
          C   H   CH²     H
          .
          CH³
```

A 10 litri circa di una soluzione bollente di 900 grammi di idrato baritico contenuta in una pentola di ferro smaltato si aggiungono a più riprese gr. 500 di santonina cristallizzata, agitando ogni volta. L'ebullizione si prolunga per 48 ore circa sostituendo continuamente con acqua bollente quella che si svapora.

Si satura quindi con anidride carbonica, si filtra, si lava con acqua il carbonato di calcio, e dalle acque si precipita l'acido santonico con acido cloridrico.

Si raccoglie, si lava con acqua, si secca e si cristallizza dall'etere.

L'acido santonico è una sostanza incolora, che a differenza della santonina non si altera alla luce; è solubile il 0,559 % nell'acqua a 17°; più solubile nell'acqua calda, dalla quale si depone per raffreddamento in bei cristallini prismatici. È molto solubile nell'etere, solubilissimo nell'alcool, solubile nel cloroformio e nell'acido acetico glaciale, poco solubile nel solfuro di carbonio.

Fonde a 163°,64 previo rammollimento.

[*] In questa parte descriverò per esteso le proprietà e le preparazioni, e darò i risultati analitici soltanto di quelle sostanze, delle quali queste particolarità non furono ancora pubblicate. Di tutte le altre darò solo un breve cenno, indicandone le memorie originali dove se ne trovano notizie più dettagliate.

[1] Gazz. Chim., 1873, vol. III, pag. 241.

Con alcool e potassa caustica non dà la colorazione rosso violetta caratteristica per la santonina.

I cristalli dell'acido santonico appartengono al sistema trimetrico (Strüwer). Il suo potere rotatorio in soluzione cloroformica

$$(\alpha)_D = -70^0,3.$$

Sali dell'acido santonico.

Santonato sodico. Si ottiene sciogliendo l'acido nel carbonato sodico. È deliquescente, si ha in cristallini aghiformi aggruppati a forma di stelle allorchè si svapora a b. m. la sua soluzione acquosa.

Santonato di bario. Si ha sciogliendo l'acido nella barite e precipitando l'eccesso di questa con anidride carbonica. Solubilissimo nell'acqua, dà cristalli aghiformi aggiungendo dell'etere alla sua soluzione alcoolica.

Santonato di argento. Si ottiene come precipitato bianco aggiungendo nitrato di argento alla soluzione acquosa del sale baritico. È solubile nell'acqua e facilmente alterabile alla luce.

Eteri dell'acido santonico [1].

Santonato metilico. Si ottiene saturando con acido cloridrico gassoso la soluzione dell'acido santonico nell'alcool metilico, oppure dal santonato di argento e joduro di metile. Facilmente solubile. nell'alcool e nell'etere. Fonde a 86°. Cristallizza nel sistema trimetrico [2]. In soluzione cloroformica

$$\alpha_D = -52^0,33.$$

Santonato etilico. Si ottiene nello stesso modo del precedente. Solubile facilmente nell'alcool e nell'etere. Fonde 94-95°. Cristallizza nel sistema trimetrico

$$\alpha_D = -45^0,35.$$

(1) S. Cannizzaro. Atti della R. Acc. dei Lincei, serie 3ª, vol. I (1876).
(2) G. Strüwer. Idem, transunti, vol. II, serie 3ª, pag. 28.

OSSIME [1].

Ossima dell' acido santonico. Si ottiene riscaldando per qualche ora a b. m. la soluzione dell'acido santonico nell'alcool al 90 %, insieme con la metà del suo peso di cloridrato di idrossilammina e di carbonato calcico. Si precipita dalla soluzione alcoolica, filtrata e concentrata, con acqua bollente. Si purifica facendone il sale di bario, decomponendo questo con acido acetico, e quindi cristallizzandola dall' etere. È solubile discretamente nell' alcool e nell' etere. Poco solubile nell' acqua a freddo, molto più a caldo. Fonde a 186°.

In soluzione alcoolica

$$\alpha_D = -64°,9.$$

Si decompone facilmente con acido cloridrico diluito in idrossilammina ed acido santonico.

Quest' ossima si ottiene anche dalla ossima dell' etere santonico per mezzo della potassa alcoolica.

Ossima dell'etere etilsantonico. Si ottiene come la precedente insieme con un prodotto che indicai col nome di *prodotto secondario*, soltanto perchè si forma in piccola quantità rispetto alla ossima dell'etere. Questo prodotto si scioglie facilmente nei carbonati alcalini e presenta la reazione caratteristica delle ossime. È facilmente solubile nell' alcool bollente e ne cristallizza in aghi per raffreddamento, è poco solubile nell'etere e nell'acqua. Fonde a 189°.

È inattivo alla luce polarizzata.

L' ossima dell' etere etilsantonico si separa da questo prodotto precipitandola dalla soluzione alcoolica con acqua alcalina per carbonato sodico.

L' ossima è solubilissima nell' etere e nell' alcool, poco solubile nell'acqua fredda. Fonde a 126-27°.

In soluzione alcoolica

$$(\alpha)_D = -36°,5.$$

[1] L. Francesconi. Gazz. Chim., XXII, I, pag. 181.

Si decompone con l'acido cloridrico diluito in etere santonico ed idrossilammina.

Ossime dell'etere metilsantonico. E Wedekind ([1]) ha fatto recentemente reagire sull'etere metilsantonico il cloridrato di idrossilammina in presenza di carbonato calcico, ed ha ottenuto pure due sostanze che egli distingue col nome di α e β ossima, le di cui proprietà fisiche e chimiche *sono molto simili* a quelle dei composti da me ottenuti dell'etere etilsantonico.

L'ossima α fonde a 158-159° ed $(\alpha)_D = -40°,66$.
L'ossima β fonde a 193-94° ed $(\alpha)_D = +18°,15$.

La prima si forma in quantità prevalente e sembra, secondo l'autore, decomporsi con gli idracidi in idrossilammina ed etere metilsantonico, del quale perciò sarebbe la vera ossima.

La seconda invece si forma in minor quantità, con gli idracidi non ridà l'etere metilsantonico, e cristallizza in aghi come il prodotto secondario che si ottiene dall'etere etilico.

Al fine di spiegare l'esistenza di queste due ossime il Wedekind ammette che la β ossima corrisponda ad un altro etere chetonico, il quale si originerebbe dall'etere metilsantonico per energica azione dell'idrossilammina, ma questa ipotesi attende ancora dalla esperienza risultati che parlino in suo favore.

Diossima dell'acido santonico. Si ottiene facendo reagire a b. m. l'acido santonico disciolto negli idrati alcalini, con un forte eccesso di cloridrato di idrossilammina (20 a 30 molecole). Il cloridrato si va aggiungendo a poco a poco durante la reazione (la quale si compie in 4 o 5 giorni) insieme con la quantità equimolecolare di idrato potassico ([2]). Si acidifica in seguito con HCl, si raccoglie a sostanza che si separa dalla soluzione e si lava ripetutamente con acqua. Si cristallizza prima dall'acqua bollente, poi da un miscuglio di etere e ligroina. La diossima è una sostanza bianca, friabile, fonde decomponendosi a 120-125°. È facilmente solubile nel-

([1]) Berichte, 32, pag. 1411.
([2]) Se la reazione si arresta dopo il primo giorno si ha in gran parte la monoossima dell'acido santonico.

l'alcool e nell'etere, poco nell'acqua fredda, assai nell'acqua bollente. Si scioglie facilmente negli idracidi anche diluiti. Riscaldando queste soluzioni si separa una sostanza vischiosa *contenente azoto*; mentre la soluzioue dà intensamente la reazione dell' idrossilammina.

Analisi :

I.	Sost. gr. 0,2835	CO^2 = gr. 0,6350	H^2O = gr. 0,1978.		
II.	„ „ 0,2331	N = cc. 19,8	T = 16°,5	H = 762^{mm}	
III.	„ „ 0,3280	N = cc. 26,7	T = 5°,4	H = 765 „	

da cui :

	calcolato per $C^{15}H^{22}N^{2}O^{4}$	trovato
C °/$_0$	61,22	61,05
H „	7,48	7,68
N „	9,52	9,79-10,07

La diossima è un acido monobasico, il suo sale di bario seccato a 100° ha dato :

Sost. gr. 0,3510 SO^4Ba = gr. 0,1108

da cui :

Ba °/$_0$ = 18,8 calcolato per $C^{15}H^{21}O^4N^2)^2Ba$ °/$_0$ = 18,97.

Potere rotatorio : gr. 0,7419 di sostanza disciolta in 25 cc. di alcool deviarono a sinistra di 6°,69 da cui :

$$(\alpha)_D = -102°,4.$$

Fenilidrazoni [1].

Fenilidrazone dell'acido santonico $C^{21}H^{26}O^3N^2$. Si ottiene aggiungendo alla soluzione acquosa di una molecola di acido santonico nell'acqua fredda, una soluzione acquosa di due molecole di ace-

[1] L. Francesconi. Gazz. Chim, XXII, I, pag. 191.

tato di fenilidrazina. Dopo qualche istante il liquido si intorbida, e si separa in fiocchi una sostanza, la quale raccolta su filtro e cristallizzata dall'alcool si presenta in aghetti lucenti di colore paglierino. Fonde a 174°. È solubile nell'alcool a caldo, meno a freddo, solubile nell'etere.

Determinazione di azoto:

Sost. gr. 0,3961 N = cc. 25 T = 0° H = 760

da cui:

	calcolato per $C^{21}H^{26}O^{3}N^{2}$	trovato
N %	7,91	8,16

Fenilidrazone dell'etere etilsantonico (1). Si ottiene riscaldando a b. m. la soluzione alcoolica di etere santonico con due molecole di fenilidrazina. Cristallizza per raffreddamento della soluzione. È leggermente colorato in giallo. Solubile nell' alcool e nell' etere. Fonde a 115-116°.

Fenilidrazone della fenilidrazide dell' acido santonico. Si ottiene riscaldando a 120-130° per 4 o 5 ore l'acido santonico insieme con eccesso di fenilidrazina. Si riprende poi tutta la massa vischiosa con acido acetico diluito per liberarla dall'eccesso di fenilidrazina, quindi il residuo si tratta ancora due o tre volte con acido acetico diluito e bollente e si ottiene sotto forma di una polvere di color giallo aranciato, che fonde decomponendosi a 95°. È insolubile nell'acqua e nei carbonati alcalini. Solubile facilmente nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico.

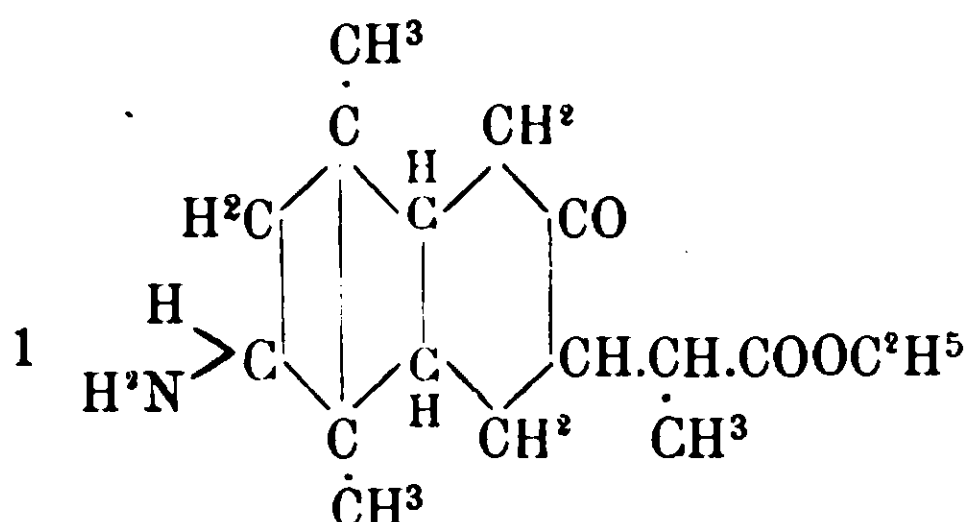
Determinazione di azoto:

Sost. gr. 0,1979 N = cc. 21,5 T = 27 H = 758^{mm}

da cui:

	calcolato per $C^{27}H^{32}O^{2}N^{4}$	trovato
N %	12,6	11,95.

AMMINA DELL'ETERE ETILSANTONICO [1].

```
              CH3
               .
               C      CH2
            /  | \ H /   \
       H2C     |   C       CO
        |      |   |       |
  H            |   |       |
1   >C         |   C       CH.CH.COOC2H5
H2N    \   /     H   \   /        .
               C        CH2      CH3
               .
              CH3
```

Si ottiene riducendo a caldo con amalgama di sodio, in soluzione alcoolica-acetica, l'ossima dell'etere etilsantonico. Per 15 grammi di ossima si consumano 5 chilogrammi di amalgama, e la resa in ammina supera appena il 10 $^0/_0$.

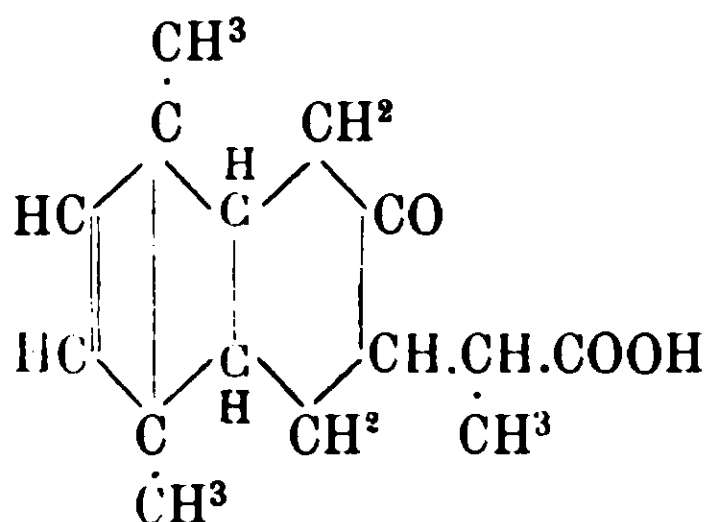
È una bella sostanza che cristallizza facilmente dall'etere in tavole esagonali. Fonde a 140-141°.

È stabilissima a differenza della santoninammina.

È pochissimo solubile nell'acqua, alla quale però comunica una forte reazione alcalina. È facilmente solubile nell'alcool e nell'etere. In soluzione nell'alcool assoluto il suo potere rotatorio

$$(\alpha)_D = + 131{,}34^0.$$

ACIDO IPOSANTONICO [1].

```
              CH3
               .
               C      CH2
            /  | \ H /   \
        HC     |   C       CO
        ||     |   |       |
        HC     |   C       CH.CH.COOH
           \   | /   H \   /    .
               C        CH2    CH3
               .
              CH3
```

L'ammina dell'etere santonico sciolta nell'acido acetico e trattata con la quantità equimolecolare di nitrito sodico dà un olio,

[1] L. Francesconi. Gazz. chim., XXII, I, pag. 181.

il quale saponificato con barite alcoolica si trasforma nel sale dell'acido iposantonico.

Da questo sale si ottiene l'acido, il quale cristallizzato dall'etere anidro, si presenta in aghi microscopici, fusibili a 135-36°.

Composti acetilici dell'acido santonico.

Si ottennero dal Cannizzaro, dal quale fui autorizzato a continuarne lo studio.

Monoacetilsantonico $C^{17}H^{22}O^{5}$. Si prepara riscaldando a ricadere l'acido santonico sciolto in sette od otto volte il suo peso di anidride acetica. Si forma accompagnato da molta materia vischiosa, insolubile nei carbonati alcalini.

È pochissimo solubile nell' etere a freddo un po' più a caldo, solubile nell'alcool, cristallizza inalterato dall'acqua alcoolica, resiste ai carbonati alcalini a freddo, all'acqua ed all'alcool bollenti. Dopo ripetute cristallizzazioni fonde a 197-98°.

Con il tricloruro di fosforo si trasforma nel cloruro santonico, e si ottiene da questo per azione dell'anidride acetica.

Non si combina con l' idrossilammina in soluzione acquoso-alcoolica al 90 % in presenza di carbonato di calcio, nelle identiche condizioni nelle quali la santonina, la metasantonina, la idrometasantonina e gli acidi santonico e metasantonico si trasformano interamente nelle corrispondenti monossime.

Diacetilmetasantonico $C^{19}H^{24}O^{6}$. Si prepara riscaldando per 6 o 7 ore, grammi 25 di acido santonico sciolto in 100 cc. di anidride acetica insieme con 50 gr. di acetato sodico fuso.

Si ottiene accompagnato da molta sostanza vischiosa. È insolubile nei carbonati alcalini e resiste all'azione dell'acqua e dell'alcool bollenti. È pochissimo solubile nell' etere, alquanto solubile nell'alcool bollente, dal quale cristallizza per raffreddamento, fonde a 207°. Con potassa alcoolica dà *acido metasantonico.* Non si combina con l'idrossilammina in soluzione idroalcoolica in presenza di carbonato calcico.

Derivati alogenati dell'acido santonico $C^{15}H^{10}O^{3}X$.

Furono ottenuti dal Cannizzaro con la collaborazione di Carne-

lutti e Valente [1]. Le forme cristalline furono determinate dal prof. Strüwer [2].

Cloruro santonico. Si riscalda in tubo chiuso a b. m. per più ore l'acido santonico sciolto nel cloruro di acetile, oppure si riscalda in un pallone connesso a smeriglio ad un refrigerante a ricadere, l'acido santonico disciolto nel cloruro fosforoso.

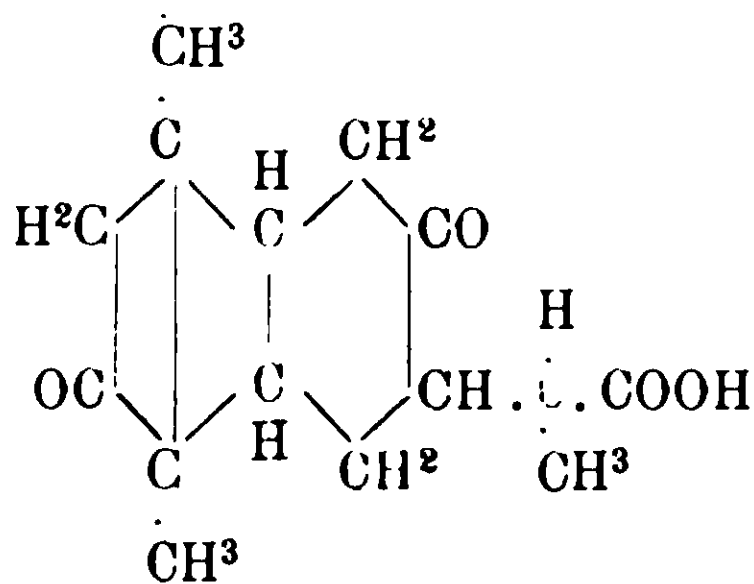
È una sostanza bianca fusibile a 170-71°, cristallizza dall'etere anidro e dall'alcool assoluto.

È insolubile nei carbonati alcalini, resiste abbastanza all'alcool diluito e caldo, all'acqua ed ai carbonati alcalini a freddo. Riscaldato lungamente con l'alcool assoluto in tubo chiuso dà l'etere santonico, con anidride acetica e con acetato di argento dà il monoacetilsantonico.

Bromuro santonico. Dall'acido santonico, sciolto nel cloroformio, con il bromuro di fosforo. Ha proprietà simili al cloruro santonico. Fonde a 145°,5.

Joduro santonico. Dall'acido santonico, sciolto nel cloroformio, col joduro di fosforo. Fonde a 136°.

Acido metasantonico.

```
           CH³
           .
           C   H   CH²
   H²C/ | \ C  / \CO
      |  |    |    |        H
      |  |    |    |
    OC\  | / C \  /CH . C . COOH
       \ |/  H  \/          .
         C      CH²       CH³
         .
        CH³
```

Si ottenne dal Cannizzaro [3] dal sale di argento dell'acido idrosantonico; poi si riottenne da Cannizzaro e Valente riscaldando di-

(1) Atti della R. Acc. dei Lincei, serie 3ª, vol. I, (1876). Transunti, pag. 26, 27, 28.
(2) Id. serie 3ª, vol. II.
(3) Gazz. chim., voi. VI, pag. 341.

rettamente l'acido santonico [1]; poi dal Valente per azione della potassa alcoolica sulla metasantonina [2]; finalmente riscaldando in tubo chiuso l'acido santonico sciolto nell'acido acetico glaciale a 280-290° [3].

Si depura cristallizzandolo più volte dall'etere. Per lento svaporamento della soluzione eterea si hanno cristalli con facce splendenti, appartenenti al sistema trimetrico [4]. È solubile facilmente nell'alcool e nell'acido acetico; è solubile discretamente nell'acqua bollente, e ne cristallizza per raffreddamento.

Fonde 164-167° previo rammollimento e decomponendosi.

Il suo potere rotatorio specifico in soluzione cloroformica

$$(\alpha)_D = -94^\circ.$$

Eteri dell'acido metasantonico [5]. Si ottennero dall'acido metasantonino nello stesso modo che gli eteri santonici dall'acido santonico, coi quali hanno proprietà fisiche molto simili. Ne differiscono soltanto per i punti di fusione.

L'etere metilmetasantonico fonde a 101-102°.

L'etere etilmetasantonico fonde verso 50°.

Ossime [6].

Ossima dell'etere etilmetasantonico. Si ottiene come la corrispondente doll'acido santonico. Fonde a 166°.

Ossima dell'etere metilmetasantonico. Si ottiene come la precedente partendo dall'etere metilico ed impiegando l'alcool metilico come solvente. Fonde a 171°.

Il suo potere rotatorio specifico in soluzione alcoolica

$$(\alpha)_D = -175^\circ$$

(1) Atti della R. Acc. Lincei, vol. II, serie IIIª, anno 1878.
(2) Id., vol. III, anno 1879, pag. 242.
(3) Francesconi. Gazz. chim., vol. XXV, II, pag. 461.
(4) Strüwer. Gazz. chim., vol. V, pag. 350.
(5) Cannizzaro. Atti della R. Acc. Lincei, vol. II, serie 3ª, anno 1878.
(6) L. Francesconi. Gazz. chim., vol. XXV, II, pag. 461.

e come la precedente si scinde per mezzo degli acidi diluiti in etere metasantonico ed idrossilammina.

Ossima dell'acido metasantonico. È una sostanza alquanto resinosa che è difficile a cristallizzare.

Diossima dell'acido metasantonico. Si ottiene come la corrispondente dell'acido santonico, alla quale rassomiglia per le sue proprietà. Fonde verso 115-120°.

Determinazione di azoto:

Sost. gr. 0,1932 N = cc. 16,5 T = 21°,8 H = 758^{mm}

dei quali si ha:

	calcolato per $C^{15}H^{22}O^4N^2$	trovato
N % =	9,52	9,64

Composti acetilici. Si ottennero del Cannizzaro e Valente [1].

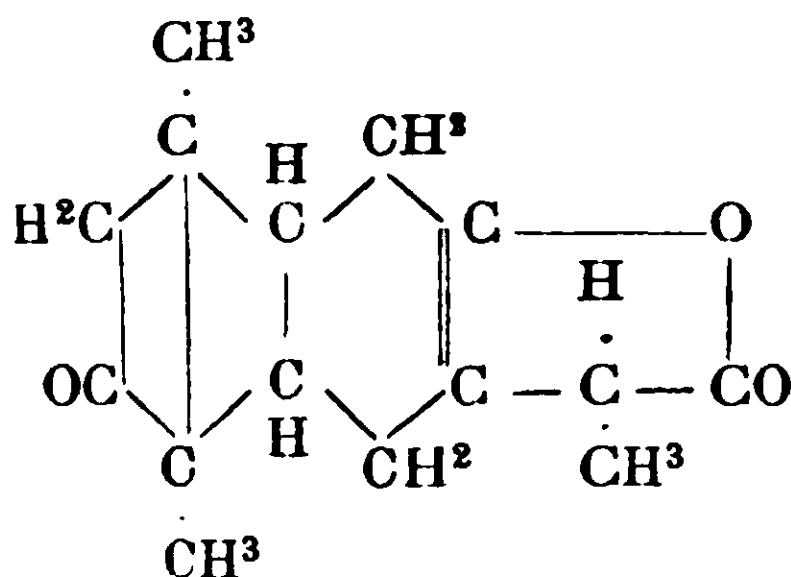
Monoacetilmetasantonico. Si prepara come il composto corrispondente dell'acido santonico, al quale rassomiglia per le proprietà. Fonde 202-203°. Con la potassa alcoolica ridà l'acido metasantonico.

Biacetilmetasantonico. È identico a quello che si ottiene dall'acido santonico.

Cloruro dell'acido metasantonico. Si ottenne da Cannizzaro e Valente [2] nello stesso modo del composto corrispondente dell'acido santonico. Ha proprietà simili. Fonde a 139°. Cristallizza nel sistema trimetrico [3].

(1) Atti della R. Acc. Lincei, voi. II, serie III, anno 1878.
(2) Loco citato.
(3) Strüwer. Loco citato.

Metasantonina.

```
         CH3
          .
          C  H   CH2
H2C  / | \ C  / \ C ——— O
   |   |    |   ‖   H   |
   |   |    |   ‖   .   |
 OC \  |  / C \ / C — C — CO
      C   H    CH2    CH3
      .
     CH3
```

Si ottenne dal Valente per mezzo dell'acido solforico concentrato, e caldo sull'acido santonico (1),

Con gli alcali caustici dà acido metasantonico, e si può ottenere anche da questo acido e con rendimento migliore per mezzo dello stesso disidratante.

Cristallizza dall'etere e dall'alcool. Fonde a 137°.

A differenza della santonina, rimane inalterata se si tratta con l'acido cloridrico fumante tanto a freddo che a caldo.

In soluzione cloroformica

$$(\alpha)_D = -209^0.$$

Ossima (2). Si ottenne nello stesso modo della ossima della santonina. È insolubile nell'acqua fredda, poco solubile nell'etere, dicrotamente nell'alcool. Cristallizza dall'acqua alcoolica con una molecola di acqua che perde rapidamente a 100° e lentamente sull'acido solforico. Fonde a 220°.

In soluzione alcoolica

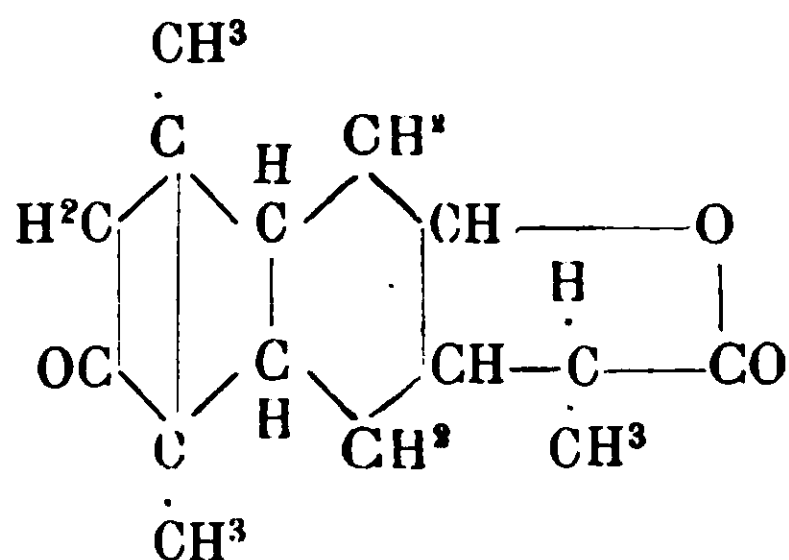
$$(\alpha)_D = -337^0.$$

Si scinde con gli idracidi diluiti in metasantonina ed idrossilammina.

(1) Atti della R. Acc. dei Lincei, 1878, vol. II, serie 3a.

(2) L. Francesconi. Gazz. chim., vol. XXV, II, pag. 461.

Idrometasantonina (1).

```
       CH3
        .
        C   H  CH2
 H2C/ | \ C /  \ CH ——— O
   |  |   |  .  |  H    |
  OC\ | / C \  / CH—C———CO
      C   H   CH2    .
      .              CH3
     CH3
```

Dalla metasantonina con acido cloridrico e zinco in polvere a freddo, oppure con zinco ed acido acetico a caldo, ma allora è accompagnata da prodotti a punto di fusione elevato, analoghi al santonone.

Si ottiene anche riducendo la metasantoninossima con zinco ed acido cloridrico.

È insolubile nei carbonati alcalini e non reagisce con l'anidride acetica in presenza di acetato sodico.

È poco solubile nell'etere, più nell'alcool e nell'acido acetico. Fonde a 181-82°.

In soluzione alcoolica

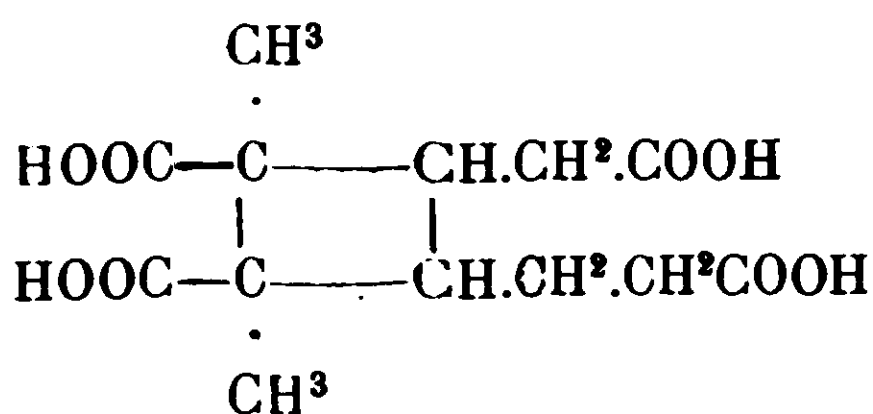
$$(\alpha)_D = -102°,6.$$

Idrometasantoninossima. Si ottiene come la metasantoninossima. Fonde a 196°

$$(\alpha)_D = -239°$$

Si decompone con gli acidi diluiti.

Acido α santorico (2).

```
         CH3
          .
HOOC—C———CH.CH2.COOH
     |    |
HOOC—C———CH.CH2.CH2COOH
     .
    CH3
```

(1) L. Francesconi. Gazz. chim., XXV, II, pag. 461.

(2) L. Francesconi. Gazz. chim., vol. XXII, I, pag. 181.

Si ottiene ossidando gli acidi santonico e metasantonico con il permanganato potassico in soluzione alcalina a bassa temperatura.

L' ossidazione dei due acidi venne fatta comparativamente più volte. (L' acido metasantonico si preparò dalla metasantonina per averlo esente di acido santonico).

Essa procede per entrambi ugualmente rapida e si compie consumando uguale quantità di permanganato. L'identità dei prodotti che se ne ottengono venne stabilita dal confronto delle seguenti proprietà:

1. Solubilità nei diversi solventi.
2. Temperatura di fusione, e temperatura di fusione della monoanidride che si forma.
3. Temp.ratura di fusione della bianidride che si ha per azione dell'anidride acetica a caldo. (La bianidride ottenuta dal prodotto proveniente dall'acido metasantonico venne anche analizzata e diede valori corrispondenti alla formula $C^{13}H^{14}O^{6}$).
4. Proprietà dei sali di calcio e di bario.
5. Poteri rotatori in soluzione acquosa:

per il prod. di ossidaz. ottenuto dall'acido santonico $(\alpha)_D = 28,56$
" " " metasantonico " $= 28,66$.

A 100 gr. di acido santonico disciolto in 3 litri d' acqua alcalina per carbonato sodico si aggiungono a poco a poco litri 7 $^1/_2$ di permanganato potassico al 50 $^0/_0$. La maggior parte di questo si riduce a freddo in 8 giorni, il resto riscaldando a b. m. per 3 o 4 ore. Si filtra per separare il biossido di manganese, il liquido si concentra, si acidifica con acido solforico e si estrae ripetutamente con etere. Dal residuo che si ha distillando l'etere, cristallizza per aggiunta di un miscuglio di etere e cloroformio l' acido santcrico. Questo acido è solubile nell'acqua e nell'alcool, poco solubile nell'etere, insolubile nel cloroformio e nel benzolo. Fonde a 176^0 eliminando acqua e trasformandosi nell'anidride dell'acido β santorico.

Sale di calcio. Si prepara sciogliendo l'acido nell'idrato di calcio, e precipitando l' eccesso di questa con anidride carbonica. Si separa come precipitato bianco fioccoso per riscaldamento della sua soluzione acquosa. È solubile nell'acqua più a freddo che a caldo.

Sale di bario. Ha proprietà simili al precedente, è però alquanto meno solubile nell'acqua e se no separa cristallino.

Sale di argento. Si ottiene come precipitato bianco, trattando le soluzioni dei sali di calcio o di bario con nitrato di argento. Non si altera sensibilmente alla luce.

Etere tetrametilico. Dal sale di argento e joduro di metile. È vischioso ed il suo potere rotatorio

$$(\alpha)_D = + 56^0,02.$$

Bianidride. Dall'acido santorico ed anidride acetica a freddo. È poco solubile nell' etere. Fonde a 134°, trasformandosi nella bianidride dell'acido β santorico.

Monoanidride dell' acido β santorico. Si ottiene fondendo l' acido santorico o riscaldando l' acido β santorico verso 150°. È discretamente solubile nell' etere e ne cristallizza in prismetti bianchi fusibili a 192-93°.

Acido β santorico. Dalla monoanidride sciogliendola nell'acqua. Cristallizza dall' acqua molto più difficilmente del suo isomero, e si può anche ottenere da questo per riscaldamento con acido cioridrico a 180°.

È poco solubile nell'etere e cristallizza difficilmente dal miscuglio di etere e cloroformio. Alla temperatura di 150° perde acqua convertendosi nella monoanidride. Il suo potere rotatorio in soluzione acquosa

$$(\alpha)_D = + 29^0,16.$$

I sali di calcio, bario e argento hanno proprietà simili a quelle dei corrispondenti sali del suo isomero.

Etere tetrametilico. Dal sale di argento e joduro di metile; è ben cristallizzato, fonde a 99-100°, ed è inattivo alla luce polarizzata.

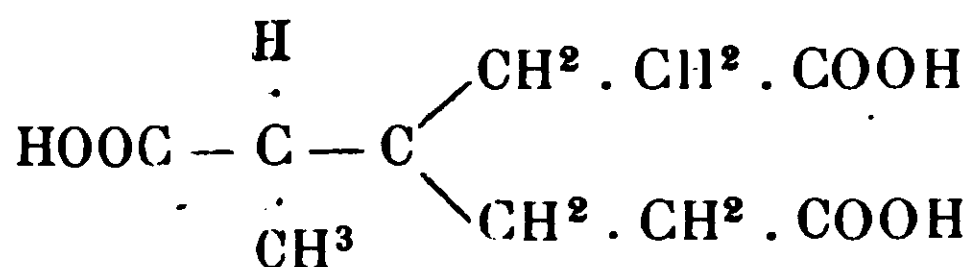
Bianidride dell'acido β santorico. Si ottiene dagli acidi santorico

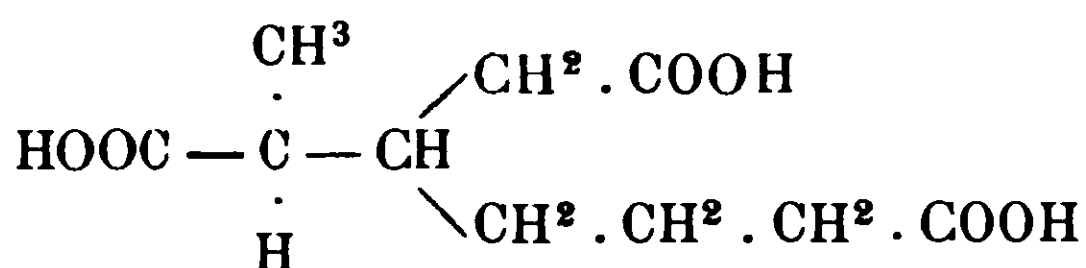
e β santorico con anidride acetica a caldo, o per riscaldamento della biauidride fus. 134°.

È poco solubile nell'etere, fonde a 151° e con acqua dà l'acido β *santorico* (1).

Acidi santoronici (2).

Acido santoronico simmetrico inattivo (α)·

$$HOOC-\overset{\overset{\large H}{\cdot}}{\underset{\underset{\large CH^3}{\cdot}}{C}}-C\begin{matrix}\diagup CH^2 . CH^2 . COOH \\ \diagdown CH^2 . CH^2 . COOH\end{matrix}$$

Acido santoronico disimmetrico attivo (β).

$$HOOC-\overset{\overset{\large CH^3}{\cdot}}{\underset{\underset{\large H}{\cdot}}{C}}-CH\begin{matrix}\diagup CH^2 . COOH \\ \diagdown CH^2 . CH^2 . CH^2 . COOH\end{matrix}$$

Si disciolgono gr. 5 di acido α santorico e gr. 20 di idrato sodico in poca acqua e si porta a secco a bagno di paraffina riscaldando a 200° (l'operazione si fa in palloncini della capacità di 300 cc). Innalzando poi la temperatura a 250-260° la massa solida fonde, elimina acqua, poi si rigonfia e svolge idrogeno. Quando si vuol affrettare l'operazione si porta la temperatura a 300°; in tal caso dopo 15 minuti lo svolgimento dell'idrogeno cessa, ed esso si raccoglie in quantità calcolata per l'equazione seguente

$$C^{13}H^{18}O^8 + 2H^2O = H^2 + CO^2 + C^2H^4O^2 + C^{10}H^{16}O^6.$$

Si riprende in seguito la massa con acqua bollente, si acidifica fortemente con acido solforico, si estrae con etere e l'estratto etereo si distilla in corrente di vapor di acqua per liberarlo dall'acido acetico. Si concentra quindi la soluzione acquosa contenente

(1) L. Francesconi. Gazz. chim., XXII, I, pag. 181; XXIII, II, pag. 457.
(2) Rend. R. Acc. Lincei. vol. 2°, serie 5ª, fasc. 6°.

i due acidi santoronici svaporando a b. m., e da essa si fanno cristallizzare frazionatamente.

Si determinò il potere rotatorio delle singole frazioni aventi tutte apparenza di purezza essendo bianche cristalline e solo differenti per il punto di fusione.

La determinazione del potere rotatorio si fece sulle soluzioni acquose degli acidi alla T = 25°, avendosi cura di determinare lo zero dell'apparecchio pieno di acqua

	Temperatura di fusione	Potere rotatorio specifico
Acido α simmetrico puro	— 125°	$(\alpha)_D$ = 0°
Miscuglio dei due acidi	— 117-120°	„ + 1,26
„ „	— 90-110	„ + 3,63
„ „	— 87-113	„ + 3,55
„ „	— 50-100	„ + 4,79
„ „	— vischioso	„ + 7,35

Le determinazioni si fecero col polarimetro di Laurent in tubo lungo 220 mm. ed a concentrazioni variabili del 5 al 10 %.

Risulta da questi dati che nella decomposizione dell'acido α santorico si formano due acidi, uno inattivo (α) che è quello fusibile a 125° e che si separa per primo dalla soluzione acquosa, e l'altro β attivo che non si è potuto ottenere puro, il quale rimaue nelle acque madri.

La separazione completa di questo acido β dal primo è molto difficile perchè tanto gli acidi che i rispettivi sali hanno caratteri molto simili.

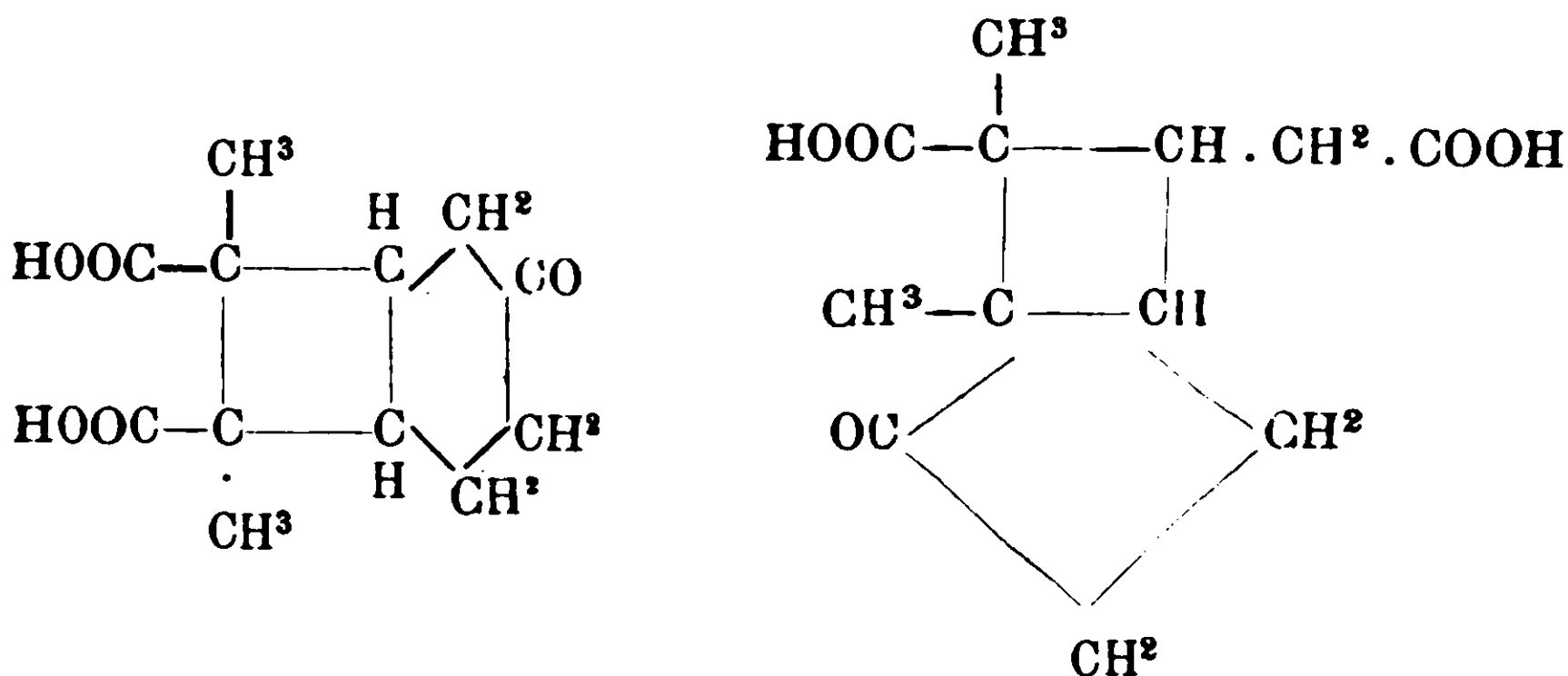
Sali di bario dei due acidi α e β. Si ottengono dagli acidi per mezzo della barite. Si presentano in cristallini microscopici, con due molecole di acqua di cristallizzazione, una delle quali perdono a 140-160°. Sono discretamente solubili nell'acqua più a freddo che a caldo.

Sali di argento. Sono precipitati bianchi inalterabili alla luce, e si ottengono dai sali di bario con nitrato di argento [1].

[1] Ho analizzato il sale di argento ottenuto dal miscuglio vischioso per vedere se il potere rotatorio fosse dovuto ad un po' di acido α santonico inalterato, ma il risultato trovato esclude assolutamente questa possibilità.

Etere metilico dal sale di argento e joduro di metile; venne ottenuto dall'acido f. 125^0 è vischioso ed inattivo alla luce polarizzata.

Acido cheto β santorico ([1]).

```
     CH³                               CH³
     |    H  CH²                        |
HOOC—C————C/ \CO              HOOC—C————CH . CH² . COOH
     |    |    |                       |        |
     |    |    |                       |        |
HOOC—C————C\  /CH²               CH³—C————CH
     .    H  CH²                      /         \
     CH³                           OC            CH²
                                      \         /
                                          CH²
```

Questo acido si prepara riscaldando a 180-190^0 l'acido α santorico per trasformarlo nella anidride del suo isomero, spingendo quindi il riscaldamento a 260-280^0 e mantenendo quella temperatura sino a che dalla massa fluida non si ha più sviluppo di gas. Contemporaneamente distilla acqua e sublima una sostanza leggermente gialla che è l'anidride dell'acido cheto β santorico.

Terminata l'operazione si riprende tutto con acqua bollente, si filtra per separarne le impurezze e si lascia cristallizzare per raffreddamento.

L'acido cheto β santorico cristallizzato dall'acqua si presenta in laminette rettangolari sottili opache, che al microscopio polarizzatore sono fortemente iridescenti ed estinguono la luce nella direzione di massima dimensione.

Fonde verso 213-214^0 decomponendosi in acqua ed anidride Devia a sinistra il piano della luce polarizzata.

Gr. 0,7772 sciolti in 25 cc. alcool in tubo lungo 220 mm. diedero una deviazione a sinistra di 8^0,76, da cui

$$(\alpha)_D = -128^o,1.$$

([1]) L. Francesconi. Rend. R. Acc. Lincei. vol. 2°, serie 5ª, fasc. 6°.

Se l'acido si cristallizza dall'acido cloridrico si presenta io prismi lucenti che si decompongono a 216°; è iridescente al microscopio polarizzatore ed estingue nella direzione degli spigoli del prisma.

Ha un potere rotatorio alquanto diverso dal precedente.

Gr. 0,6765 disciolti in 25 cc. di alcool deviarono a sinistra di 7°,01.

Da cui:

$$(\alpha)_D = - 117^0,7.$$

Analisi dell'acido cristallizzato dall'acqua e poi dall'etere acetico e seccato a 100:

Gr. 0,2544 di sostanza, gr. 0,5577 di CO^2 e gr. 0,1556 di H^2O.

Da cui:

	calcolato per $C^{12}H^{16}O^5$	trovato
C %	60,00	59,78
H %	6,66	6,80

Sale di bario si ottiene disciogliendo l'acido nell'acqua, aggiungendo barite sino a debole reazione alcalina, e precipitandone l'eccesso con anidride carbonica. Per svaporamento dell'acqua si ha il sale bianco purissimo senza acqua di cristallizzazione, solubile facilmente nell'acqua più a caldo che a freddo.

Gr. 0,84 di acido diedero gr. 1,30 di sale, ossia la quantità calcolata per $C^{12}H^{14}O^5Ba$.

Sale di argento. Dal sale di bario con nitrato di argento. È poco solubile nell'acqua anche se bollente e non si altera alla luce.

La determinazione dell'argento ha dato per gr. 0,2140 di sostanza gr. 0,1007 di argento.

Da cui:

	calcolato per $C^{12}H^{14}O^5Ag^2$	trovato
Ag %	47,57	47,07

Anidride $C^{10}H^{14}O^{4}$. L' anidride dell' acido cheto-β-santorico o si ottenga dalla decomposizione dell' acido α-santorico; o per mezzo del riscaldamento, dell' anidride acetica, del cloruro di acetile dall' acido chetonico stesso; è una sostanza che si presenta sempre in aghi lucenti dal punto di fusione molto variabile e che aumenta per successive cristallizzazioni dal benzolo o da miscugli di etere ed anidride acetica, da 152° a 186°.

È poco solubile a freddo, un po' più a caldo nel benzolo e nell' etere; facilmente solubile nell' anidride acetica. La sua composizione venne determinata disciogliendone una quantità pesata (gr. 0,5798) nell' acqua bollente e determinando il peso dell'acido che rimane dallo svaporamento del solvente (gr. 0,6261). L' aumento di peso corrisponde ad una molecola di acqua.

Etere dimetilico $C^{10}H^{14}O\left\langle\begin{matrix}COOCH^{3}\\COOCH^{3}\end{matrix}\right.$. Si può ottenero in due modi diversi.

1. Partendo dal sale di argento dell' acido cristallizzato dall' acqua f. 213-14°; o dal sale da argento dell'acido cristallizzato dall' acido cloridrico f. 216°.

Si tratta il sale ben secco con eccesso di joduro di metile frenando dapprima la reazione col raffreddamento, poi riscaldando a ricadere por qualche tempo. Si distilla quindi il joduro di metile, ed il residuo ben secco si estrae con etere anidro dal quale per lento svaporamento cristallizza l' etere dimetilico in tavole. È facilmente solubile nell' etere e nell' alcool; fonde a 86° ma dopo solidificato innalza il punto di fusione a 90°.

2. Partendo dall' acido, con alcool metilico ed acido cloridrico gassoso. Si disciolgono gr. 3 di acido in 100 cc. di alcool metilico quasi assoluto, si satura la soluzione con acido cloridrico e si lascia a sè per un giorno circa. Quindi si distilla la maggior parte dell' alcool e versando il residuo in una soluzione di carbonato sodico si separa l' etere dimetilico bianco solido cristallino. Raccolto su filtro, lavato con acqua e cristallizzato dall' etere anidro fonde a 91-92° e mantiene il medesimo punto di fusione anche dopo averlo riscaldato a 150°.

Il suo punto di fusione è alquanto più elevato ed il potere rotatorio un poco diverso da quello dell' etere che si ottiene dal sale di argento e joduro di metile, ma devesi ciò attribuire a piccole impurezze che non si eliminano coi solventi. Ritengo che siano una medesima sostanza, poichè si rassomigliano in tutte le altre proprietà, e danno la medesima ossima.

Analisi dell' etere fus. 91-92^0:

Sost. gr. 0,2304 CO^2 = gr. 0,5276 H^2O = gr. 0,1540

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{20}O^5$
C $^0/_0$	62,45	62,68
H „	7,46	7,42

Determinazione del potere rotatorio:

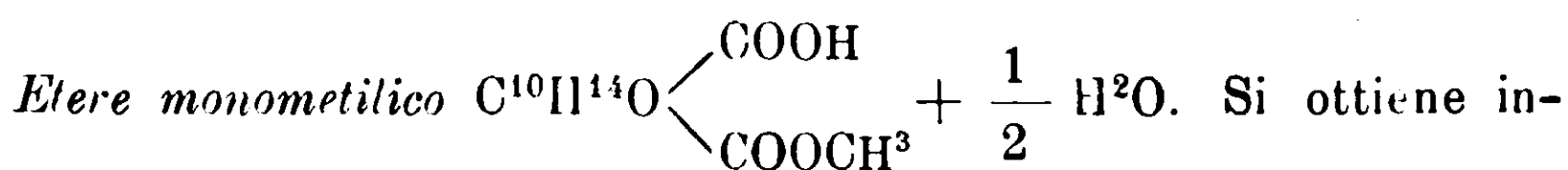
1. Etere ottenuto dal sale di argento e joduro di metile: Gr. 0,3360 sciolti in 25 cc. di alcool, nel solito apparecchio, deviarono di 3^0,15 a sinistra.

Da cui:

$$\alpha_D = 106^0,6.$$

2. Etere ottenuto dall' acido con alcool ed acido cloridrico gassoso gr. 0,3660 deviarono di 3^0,60 a sinistra.

Da cui:

$$(\alpha)_D = -111^0,8.$$

Etere monometilico $C^{10}H^{14}O\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOCH^3\end{matrix}\right. + \frac{1}{2} H^2O$. Si ottiene insieme con l' etere dimetilico per l' azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione alcoolica dell' acido cheto-β-santorico. — Esso rimane disciolto nel carbonato sodico e si precipita dalla soluzione aggiungendo acido cloridrico. Raccolto su filtro, lavato, seccato, cristallizzato dall' etere anidro, si presenta in tavole esagonali e

fonde a 90-91°, eliminando mezza molecola d'acqua di cristallizzazione. Dopo fuso risolidifica e torna a fondere a 135°.

Analisi della sostanza fus. 90-91°:

1ª sost. gr.	0,2511	CO^2=gr. 0,5436	H^2O=gr. 0,1615;
2ª „ „	0,2389	„ = „ 0,5176	„ = „ 0,1564.

Da cui:

	calcolato per $C^{13}H^{18}O^5 + {}^1/_2 H^2O$	trovato
C %	59,31	59,04 - 59,08
H „	7,22	7,14 - 7,27

Analisi della sostanza fus. a 135°:

Sost. gr. 0,2425; CO^2 = gr. 0,5453; H^2O=gr. 0,1563.

Da cui:

	calcolato per $C^{13}H^{18}O^5$	trovato
C %	61,41	61,32
H „	7,08	7,16

Potere rotatorio dell'etere monometilico cristallizzato con mezza molecola d'acqua:

Gr. 0,5629 disciolti in 25 cc. di alcool diedero una deviazione di 4°,67 a sinistra.

Da cui:

$$(\alpha)_D = -94^\circ,3$$

Ossima dell' acido chetoisosantorico. Si ottiene riscaldando a ricadere per un'ora circa, la soluzione alcoolica dell'acido con eccesso di cloridrato di idrossilammina in presenza di carbonato di calcio. Si presenta cristallizzata in aghetti opachi, fonde a 197-98° ed è poco solubile nell'acqua e nell'etere, discretamente solubile nell'alcool.

Ossima dell' etere dimetilico. Si ha il medesimo prodotto partend

o dall' etere preparato dal sale di argento con joduro di metile, o da quello preparato direttamente dall' acido con alcool in presenza di acido cloridrico; solo nel primo caso è più diffi ile purificarlo e portarlo al punto di fusione costante.

Si fa reagire a caldo per un' ora circa l' etere dimetilico, disciolto nell' alcool metilico, con il cloridrato di idrossilammina in presenza di carbonato di calcio. Dalla soluzione alcoolica filtrata, per aggiunta di acqua bollente e successivo raffreddamento si separa l' ossima bianca pura, che raccolta su filtro, lavata, seccata e cristallizzata più volte dall' etere anidro si presenta in begli aghi setacei fus. a 120-121°.

È pochissimo solubile nell' acqua, poco nell' etere, discretamente nell' alcool.

Riscaldata per quattro o cinque minuti in seno all' acido cloridrico diluito, si discioglie e si decompone in etere dimetilico (identificato col punto di fusione) che cristallizza per raffreddamento della soluzione, ed idrossilammina.

Determinazione di azoto:

Sost. gr. 0,1921; N = cc. 9,20; T = 28° ed H = 760

Da cui:

	calcolato per $C^{14}H^{20}O^{4}NOH$	trovato
N %	4,94	5,23

Potere rotatorio:

Gr. 0,3238 di ossima disciolta in 25 cc. di alcool, deviarono il piano di polarizzazione di 0°,73 a destra.

Da cui:

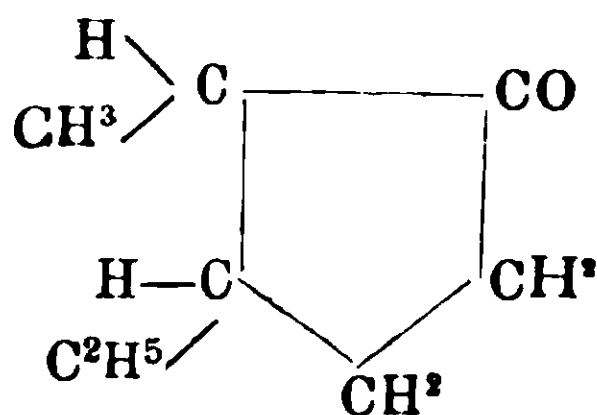
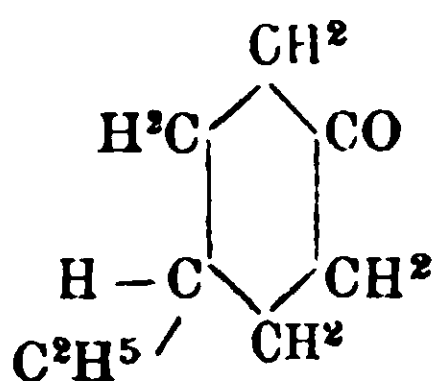
$$(\alpha)_D = + 25^{\circ},62.$$

Semicarbazone dell' etere dimetilico. Si ottiene facendo reagire a caldo per un' ora circa l' etere disciolto nell' alcool metilico con il cloridrato di semicarbazide in presenza di acetato sodico. Per aggiunta di acqua bollente alla soluzione alcoolica e successivo raffreddamento, cristallizza il semicarbazone in aghi lucenti fus. 168°.

È poco solubile nell' etere, facilmente solubile nell' alcool, quasi insolubile nell' acqua.

SANTORONE (1).

CH^2 H^2C CO $H-C$ CH^2 C^2H^5 CH^2

H CH^3 C CO $H-C$ CH^2 C^2H^5 CH^2

La decomposizione dell' acido α-santorico si fa in stortine di vetro infusibile della capacità di 300 cc. circa.

Si disciolgono grammi 5 di acido α-santorico e 20 di idrato sodico in poca acqua; si porta a secco a bagno di paraffina a 200° e poi si riscalda a 300° per compiere la prima fase della reazione, ossia la trasformazione dell'acido α-santorico negli acidi santoronici. Si riprende quindi con acqua, si porta di nuovo a secco e si innalza lentamente la temperatura (a bagno di lega) a 380-400°. La massa fonde, si rigonfia e contemporaneamente distilla il santorone.

L' operazione dura cinque o sei ore; malgrado ogni precauzione avviene spesso che la massa si carbonizza in parte, e solo qualche volta (in condizioni difficili a precisare) rimane bianca ed allora soltanto la resa in chetone raggiunge il 20 °/₀ dell' acido santorico impiegato (²).

Si purifica facilmente con una sola distillazione. Bolle a 170-71°, è incoloro ed ha odore di menta piperita; è inattivo alla luce polarizzata.

Ossima del santorone. L' ossima del santorone fu la prima com-

(¹) L. Francesconi, Gazz. chim., XXIII, p. 2ª, pag 457. Rend. R. Acc. Lincei, vol. V, serie 5ª, fasc. 6°.

(²) Poichè ad ogni operazione si rompe una e qualche volta due delle stortine di vetro, ho tentato di fare la suddetta decomposizione in stortine di ferro, ma non ne otteneva che prodotti empireumatici. Ho provato anche con delle stortine internamente inargentate, ma esse non resistono ugualmente a quella temperatura.

binazione che tentai di ottenere prevedendone la natura chetonica dal suo odore, caratteristico per i chetoni ciclici. Però dovendo sempre operare su piccole quantità, otteneva dalla reazione un prodotto oleoso di odore molto simile a quello del chetone stesso, e perciò dubitando della esistenza del composto ossimico, nella prima memoria ([1]) nella quale parlo di esso, non mi pronunciai sulla sua natura.

In seguito, ripetendo l'esperienza in altre condizioni, ne ottenni l'ossima ed il semicarbazone, e potei allora mettere in chiaro la sua costituzione e spiegare la reazione che avviene allorchè l'acido-α-santorico si decompone per azione degli alcali caustici ad elevata temperatura ([2]).

La preparazione dell'ossima si fa nel modo seguente: si riscalda a ricadere la soluzione alcoolica del santorone con il cloridrato di idrossilammina in presenza di bicarbonato sodico. Si svolge immediatamente anidride carbonica, mentre la soluzione dapprima colorata leggermente in giallo si decolora; poi si distilla completamente l'alcool ed il residuo si riprende con etere. La soluzione eterea si filtra, si concentra, vi si aggiunge un poco di ligroina, si lascia svaporare spontaneamente, ed allora si ottiene una bella sostanza bianca aghiforme che si arrampica sulle pareti del recipiente. Cristallizzata ripetutamente da un miscuglio di etere e ligroina innalza il suo punto di fusione da 70 a 117 $^1/_2$. Il suo odore rammenta la canforossima; è solubilissima nell'etere e nell'alcool, poco solubile nella ligroina e cristallizza in aghi setacei. Si discioglie nell'acido cloridrico diluito e dopo breve riscaldamento si decompone in chetone ed idrossilammina.

Semicarbazone del santorone. — Si disciolgono gr. 0,6 di santorone, gr. 0,6 di cloridrato di idrossilammina, gr. 0,8 di acetato sodico in 20 cc. di alcool a 80 $^0/_0$.

Già a freddo, la soluzione dapprima colorata in giallo dopo breve tempo si decolora. Si riscalda quindi per due ore circa a ricadere, si svapora gran parte dell'alcool e si aggiunge acqua bollente. Per raffreddamento della soluzione cristallizza il semi-

([1]) Gazz. Chim. XXIII, p. 457.

([2]) L. Francesconi. Rend. R. Acc. Lincei, vol. V, serie 5, fasc. 6°, p. 214.

carbazone in aghi raggruppati a ciuffi. Si purifica cristallizzandolo dall' acqua alcoolica, fonde a 174-75°, è pochissimo solubile nell' etere (50 cc. ne disciolgono a caldo un decigrammo), solubile facilmente nell' alcool a caldo.

Determinazione di azoto:

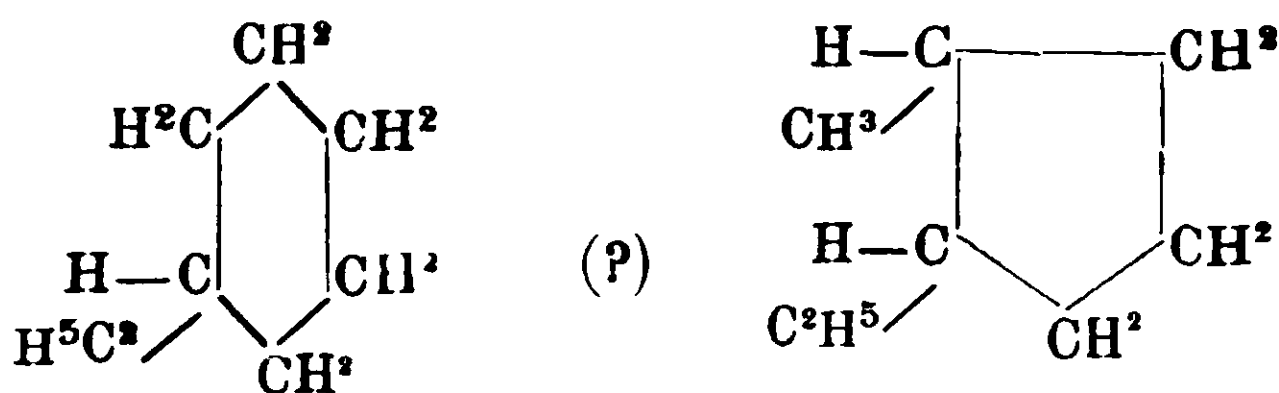
Sost. gr. 0,0795; N=cc. 17; T=29; H=760.

Da cui:

	calcolato per $C^9H^{11}N^3O$	trovato
N %	22,95	23,34

Al fine di scegliere tra le due formule di costituzione del santorone ho tentato di farne la combinazione colla benzaldeide operando secondo il metodo di Claisen. In verità mischiando la soluzione alcoolica di chetone (una molecola) e benzaldeide (due molecole) con l' alcoolato sodico, si è separata una sostanza vischiosa, ma questa a nessun costo ha voluto cristallizzare. — Costretto a farne l' analisi in quello stato, ho avuto dei numeri che non mi permettono di asserire che essa sia un "mono" od un "dibenzalcomposto".

Santorene (1).

```
        CH²                     H—C————————CH²
 H²C/ \CH²               CH³/    |          |
    |   |                        |          |
 H—C|   |CH²      (?)        H—C \        / CH²
H⁵C²/ \ /                 C²H⁵/     \  /
       CH²                          CH²
```

Ho fatto molti tentativi per ottenere direttamente dal santorone il santorene, variando le proporzioni di acido jodidrico, jodio e fosforo rosso e la temperatura di riscaldamento, ed ho notato che aggiungendo piccole quantità di jodio e fosforo rosso e riscaldando brevemente a 160°, la trasformazione avviene col miglior rendimento. Però questo non supera il 30 % del chetone impiegato, il resto si carbonizza.

(1) Francesconi, Gazz. chim. XXIII, p. 457.

Il prodotto della reazione si diluisce con acqna, si decolora con potassa, si distilla in corrente di vapor d' acqua e si raccoglie l'idrocarburo che passa sulle prime in imbuto a rubinetto. Si separa dall' acqua sulla quale galleggia, si secca col cloruro di calcio fuso e si distilla frazionatamente. — La maggior parte di esso passa a 133-134^0. ha odore gradevolissimo tra l' aromatico ed il petrolico, non assorbe istantaneamente bromo, ma dopo qualche tempo e svolgendo immediatamente acido bromidrico come fanno gli idroderivati saturi degli idrocarburi aromatici [1].

Se ne fece la densità di vapore col metodo di Meyer, riscaldando col benzoato di etile:

Sost. gr. 0,059 diedero un Vol. = cc. 12,9 alla T = 25^0 ed H = 760 mm.

Da cui:

$$D = 57,4$$
$$\text{Peso molecolare trovato} = 114,8$$
$$\text{Peso calcolato per } C^8H^{16} = 112.$$

Analisi:

Sost. gr. 0,1600 $CO^2 = 0,5044$ $H^2O = 0,2009$

Da cui

	calcolato per C^8H^{16}	trovato
C $^0/_0$	85,72	85,59
H $^0/_0$	14,28	13,95.

Miscuglio di acidi della serie grassa. Si riprende il residuo alcalino della distillazione del santorone con acqua bollente, si filtra per lana di vetro, si concentra e poi si acidifica aggiungendo a poco a poco acido solforico e raffreddando.

Il liquido acido si distilla poi in corrente di vapore e si ottiene un acido oleoso che galleggia sull'acqua e di cui l'odore rammenta gli acidi butirrico e caproico.

(1) Wreden, Ann. 187, pag. 153.

1.° L'acido oleoso separato dall'acqua seccato sul cloruro di calcio e distillato frazionatamente, bolle tra 185-215°. La densità di vapore della frazione bollente a 204-209° venne determinata col metodo di Meyer:

Sostanza gr. 0,0669 $V = cc.\ 12.8$ alla $T = 25^0$ ed $H = 761^{mm}$

da cui

Densità = 65,5

Peso molecolare trovato = 131,0

2.° Le acque dalle quali si è separato l'acido oleoso si trattano con latte di calce, quindi si saturano con acido carbonico e portandole all'ebullizione si filtrano e svaporano.

Il sale di calcio, col concentrarsi della soluzione, si separa formando alla superficie una pellicola vischiosa. Anche il sale di calcio fatto dall'acido oleoso si presenta colla medesima apparenza, e come il precedente diviene resinoso, friabile, allorchè si dissecca.

Il sale di calcio ottenuto dall'acido oleoso seccato a 100° ha dato

Ca % = 13,90

Il sale ottenuto dalle acque madri dell'acido oleoso ha dato

Ca % = 15,26

Se poi si discioglie il sale di calcio in poca acqua e si fa svaporare questa nel vuoto sull'acido solforico, allora si ottiene un miscuglio intimo di cristallini di forma ed apparenza diversa, dal quale si poterono meccanicamente separare ma in modo molto grossolano due specie, che seccate a 140° hanno dato:

I. . . . . . Ca % = 16,19

II. . . . . . Ca % = 17,63

Il sale di argento, che si ha dal miscuglio dei sali di calcio con

nitrato di argento, è un precipitato cristallino poco alterabile alla luce. Si discioglie nell'acqua bollente dalla quale ne cristallizza una parte per raffreddamento, e l'altra per svaporamento della soluzione.

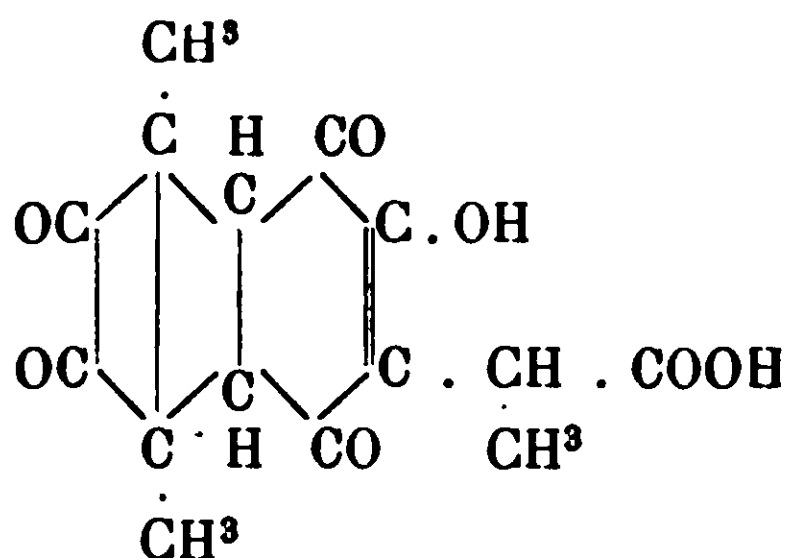
Analisi della 1ª parte seccata nel vuoto a peso costante:

$$C\ \% = 27{,}36 \qquad H\ \% = 4{,}06 \qquad Ag\ \% = 52{,}7$$

Analisi della 2ª parte:

$$Ag\ \% = 48{,}97$$

Acido trichetosantonico

```
       CH³
        .
        C  H  CO
 OC  / | \ C /  \ C . OH
   |   |   |     ||
 OC  \ | / C \  / C . CH . COOH
        C · H  CO     CH³
        .
       CH³
```

La ricerca delle condizioni per preparare con discreto rendimento questo acido è stata lunga e laboriosa. Nei primi tentativi se ne otteneva solo piccola quantità insieme con prodotti di altra composizione e materia carboniosa; ma in seguito si è ottenuto con una resa del 50 % dell'acido santonico impiegato, in condizioni tali che debbono rigorosamente rispettarsi se non si vuol avere altro che materia resinosa.

Si disciolgono 10 gr. di acido santonico in 50 cc. di cloroformio reso umido con 3 o 4 cc. di acqua, si raffredda quindi a 0° e tenendo il tutto all'oscurità si aggiungono goccia a goccia cc. 12 di bromo diluiti con cc. 12 di cloroformio. Le prime goccie di

bromo vengono assorbite o immediatamente o dopo una o due ore, poi l'assorbimento rapido dapprima, si va rallentando in seguito benchè dopo il primo giorno si smetta il raffreddamento e la reazione si compia a temperatura ordinaria. Tutto il bromo si aggiunge in due o tre giorni; poi la soluzione colorata in rosso e che svolge acido bromidrico si lascia a sè per altri tre o quattro giorni e si svapora quindi alla temperatura ordinaria, aspirando il solvente con una pompa ad acqua. Si ottiene come residuo una massa vischiosa, dalla quale per aggiunta di etere si separa l'acido trichetosantonico ben cristallizzato. Si filtra alla pompa e si lava con un miscuglio di etere e ligroina. Dalla soluzione madre, lasciando svaporare spontaneamente nel buio il solvente, si ottiene ancora dell'altro acido. Le ultime acque madri non danno che materia carboniosa. L'acido cristallizzato da un miscuglio di etere ed etere acetico e poi dall'acqua, si presenta in aghi lucenti di color giallo paglierino che fondono decomponendosi a 234°.

È poco solubile nell'etere, facilmente solubile nell'etere acetico, nell'alcool e nell'acqua bollente, poco solubile nell'acqua fredda. La soluzione acquosa è colorata intensamente in giallo anche da piccole quantità.

Analisi:

Sost. gr. 0,2548 CO^2 gr. 0,5500 H^2O gr. 0,1085.

da cui:

	calcolato per $C^{1}H^{14}O^{7}$	trovato
C %	58,82	58,86
H	4,57	4,72

Potere rotatorio in soluzione alcoolica:

Sost gr. 0, 6356 in 25 cc. di alcool alla T = 14° deviarono di 25°,71 a sinistra, da cui

$$(\alpha)_D = -458^0,7$$

L'acido trichetosantonico riscaldato per due ore circa a ricadere

nell'anidride acetica, si riottiene inalterato. Con anidride acetica ed acetato sodico, si carbonizza in gran parte.

Sale di bario. Si satura la soluzione acquosa dell'acido con barite e si precipita a caldo l'eccesso di questa con anidride carbonica. Svaporando il solvente cristallizza il sale di bario di color giallo d'oro. Le acque madri vanno diventando di colore sempre più bruno col procedere dello svaporamento, accennando ad una leggera decomposizione, e da esso con acido cloridrico si riottiene l'acido inalterato. Il sale di bario è poco solubile nell'acqua, e ne cristallizza con due molecole che perde a 130°.

Grammi 0,3259 di sale di bario seccato a 100°, diedero gr. 0,3019 di sale seccato a 130°, e da questo si ottennero gr. 0,1612 di solfato di bario.

da cui:

	calcolato per $C^{15}H^{12}O^7Ba + 2H^2O$	trovato
H^2O %	7,54	7,36
Ba	31,06	31,48

Etere monoetilico. $C^{14}H^{13}O^5.COOC^2H^5$. Il modo più semplice di ottenerlo è di saturare la soluzione alcoolica dell'acido con acido cloridrico gassoso. La soluzione si lascia riscaldare spontaneamente per l'assorbimento dell'acido cloridrico, poi si abbandona a sè per due o tre giorni affinchè l'eterificazione sia completa. Si evapora quindi parte dell'alcool e versando il residuo nell'acqua [1] si separa l'etere monoetilico leggermente colorato in giallo e già puro.

È solubile nei carbonati alcalini e dalla soluzione ne riprecipita con gli acidi inalterato. È solubile facilmente nell'etere acetico e nell'alcool, poco solubile nell'etere e pochissimo nell'acqua che però colora in giallo. Cristallizza dall'etere acetico per aggiunta di ligroina in grossi aghi lucenti di color giallo pallido, fonde a 157°-158°.

[1] In una soluzione di carbonato di sodio il prodotto rimane disciolto completamente. Non si hanno tracce di *etere dimetilico.*

Analisi:

Sost. gr. 0,2511 ; CO^2 gr. 0,5617 ; H^2O gr. 0,1259

da cui:

	calcolato per $C^{17}H^{18}O^7$	trovato
C %	61,07	61,01
H	5,38	5,57

Potere rotatorio:

Gr. 0,2889 di etere sciolto in 25 cc. di alcool deviarono di $10^0,02$ a sinistra, da cui:

$$(\alpha)_D = -394^0,1$$

L'etere dietilico non si è potuto ottenere nè partendo dall'acido, nè partendo dall'etere monoetilico.

1.° Dall'acido con alcoolato sodico o joduro di etile riscaldando a ricadere per 4 o 5 ore si riottiene l'acido inalterato; mentre riscaldando in tubo chiuso per 10 ore a 120^0-130^0 si ha un miscuglio di acido e di etere monoetilico.

2.° Dal sale di argento (ottenuto precipitando con nitrato di argento la soluzione dell'acido nel carbonato sodico) e joduro di etile, si ha l'etere monoetilico.

Diossima. $C^{15}H^{14}O^5(NOH)^2$. Si riscalda a ricadere l'acido disciolto nell'acqua (1 molecola), insieme con eccesso di cloridrato di idrossilammina (10 molecole). Poi si concentra svaporando a bagno maria, si estrae il liquido con etere e da questo si ha un residuo vischioso di cui la maggior parte si ridiscioglie in un miscuglio di etere e ligroina. Questa soluzione si distilla, il residuo si riprende con poca acqua e quindi si porta a secco nel vuoto sull'acido solforico.

Si ottiene così una sostanza dura, friabile, di color giallo paglierino. È facilmente solubile nell'etere, nell'alcool e nell'acqua ma non cristallizza da alcuno di questi solventi.

Determinazione di azoto:

Sost. gr. 0,2119 N = cc. 14,7 alla T = 13 ed H = 764

da cui:

	calcolato per $C^{15}H^{16}O^7N^2$	trovato
N %	8,33	8,24

Se la reazione tra l' acido ed il cloridrato di idrossilammina si fa in tubo chiuso a 180° non si ottiene che materia carbonizzata.

Diossimanidride $C^{15}H^{14}O^5 \langle {N \atop N} \rangle O$. Si riscalda a ricadere l'acido sciolto nell'alcool ad 80 % insieme con cloridrato di idrossilammina in eccesso, per dieci ore circa. Si filtra poi la soluzione, se ne distilla l'alcool, si diluisce con acqua ed estrae ripetutamente con etere.

La soluzione eterea lascia un residuo vischioso che si ridiscioglie nell'acqua, si filtra per separarne tracce di materia bruna insolubile, e si svapora a secco nel vuoto sull'acido solforico. Si ottiene così una sostanza dura, friabile, di color aranciato, che rammollisce verso 130° e fonde a 140° decomponendosi. È solubile nei solventi ordinari, ma non ne cristallizza.

Determinazione di azoto:

Sost. gr. 0,2324 N = cc. 17,8 T = 12,5 H = 764

da cui:

calcolato per $C^{15}H^{14}O^6N^2$	trovato
8,80	9,06

Tribromo α santonina $C^{15}H^{15}O^3Br^3$. Si ottiene una sostanza di questa composizione, sulla costituzione della quale non si può fare ancora alcuna ipotesi, facendo reagire a freddo per breve tempo un eccesso di bromo sulla soluzione cloroformica dell'acido santonico. Essa accompagna sempre in grande o piccola proporzione

l'acido trichetosantonico. Al fine di prepararla con discreto rendimento si disciolgono 10 gr. di acido santonico in 50 cc. di cloroformio umido per poche gocce d'acqua, si raffredda quindi con ghiaccio e si aggiungono rapidamente (in mezz'ora circa) 12 cc. di bromo diluito in altrettanti cc. di cloroformio.

La soluzione si lascia a sè per tre ore circa, si agita poi con una soluzione di anidride solforosa sino a decolorarla e quindi con carbonato sodico. Si distilla a b. m. a pressione ridotta ed il residuo vischioso giallognolo si riprende con etere.

Dalla soluzione eterea cristallizza a poco a poco la tribromo-α-santonina.

Si purifica tenendola prima a ricadere nell'etere anidro il quale ne discioglie tutta la materia colorante, e poi cristallizzandola dà un miscuglio di etere acetico ed etere. Fonde a 187°-88°. È solubile discretamente nell'etere acetico, poco solubile nell'etere a caldo, insolubile a freddo.

Non si scioglie nei carbonati alcalini.

Analisi:

Sost. gr. 0,3402 CO^2 gr. 0,4620 H^2O gr. 0,1005

Sost. gr. 0,2515 Br Ag gr. 0,2907 (determinato col metodo di Volhard).

da cui:

	calcolato par $C^{15}H^{15}O^3Br^3$	trovato
C %	37,26	37,03
H	3,10	3,28
Br	49,69	49,14

Roma. Istituto chimico della R.a Università.

Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente;

Memoria IV di F. GARELLI e F. CALZOLARI.

(Giunta il 2 agosto 1899).

Le nuove ricerche eseguite da Bruni [1] sulle relazioni esistenti fra la configurazione molecolare dei corpi e la loro attitudine a formare tra essi soluzioni solide, hanno avuto per risultato di confermare in massima le norme principali dedotte dalle esperienze, fin qui eseguite su tale argomento. Bruni anzi ha dimostrato che non è difficile realizzare, anche fra corpi a catena aperta, quelle interessanti anomalie crioscopiche che, nella quasi totalità, eransi rinvenute fra composti a catena chiusa.

Il problema tuttavia presenta ancora molti punti oscuri. Dopo una serie di fatti che obbediscono alle regole indicate da numerose esperienze, non è raro trovare risultati impreveduti, eccezioni che sembrano e sono, per ora, non spiegabili. Queste consigliano certo a procedere con somma circospezione prima di enunciare leggi generali, ma non distruggono l'importanza che deve avere il ripetersi, con una certa regolarità, dei fatti più salienti. È certo che le anomalie crioscopiche osservate non sono casuali, ma dipendono dalla somiglianza di configurazione molecolare, dalla forma cristallina, dal punto di fusione e da altre proprietà fisiche secondo leggi non ancor ben chiare. La scoperta di queste ultime richiede, per necessità, una serie di numerose e ben dirette ricerche sperimentali.

Nella presente nota si comunicano i risultati delle esperienze fatte sulle coppie di sostanze organiche seguenti:

1) Mentolo e timolo.
2) Dibenzile e stilbene.
3) Benzilanilina e benzilidenanilina.
4) Dibenzile e benzilanilina.
5) Dibenzile e benzilidenanilina.

(1) Gazz. Chim. Ital., 1898, pag. 277. Rend. Acc. dei Lincei 1899.

6) Dibenzile e azobenzolo.
7) Dibenzile e idrazobenzolo.
8) Trifenilmetano e trifenilammina.

Dall'enumerazione appare chiaramente come, con la prima serie di esperienze intendevamo constatare ancora una volta se l'addizione di atomi di idrogeno, in numero anche rilevante, ad atomi di carbonio costituenti un ciclo, non produce grande cambiamento nella configurazione molecolare; laddove con la seconda e terza serie di esperienze volevamo vedere se il medesimo effetto si aveva addizionando l'idrogeno ad atomi di carbonio e di azoto facenti parte di catene aperte. La quarta, la quinta, la sesta e la settima serie di esperienze miravano a riconoscere come influiva sul fenomeno delle soluzioni solide la sostituzione al gruppo CH_2, in catena aperta, del gruppo NH e dell'azoto. Infine con l'ottava esperienza volevamo vedere qual cambiamento produceva nella configurazione molecolare di un corpo, la sostituzione di un atomo di azoto ad un metino non facente parte di nucleo.

Mentolo e timolo.

Il mentolo proveniente dalla fabbrica Kahlbaum fondeva completamente a 42°, ed allo stato fuso era perfettamente limpido ed incoloro. Tale composto però non si presta bene quale solvente per determinazioni crioscopiche, poichè esso dà forti sovraraffreddamenti (talvolta persino 4 o 5 gradi) e man mano che la temperatura va abbassandosi, il liquido diventa sempre più denso ed opalino, cresce la sua vischiosità finchè assume l'aspetto d'una massa amorfa simile a cera, che molto lentamente va trasformandosi in massa cristallina. La colonna termometrica comincia allora a risalire, impiegando sempre un tempo molto lungo a raggiungere la temperatura massima.

In seguito allo speciale comportamento di questo solvente, riesce molto difficile ottenere per una stessa concentrazione letture sufficientemente concordanti; tuttavia facendo avvenire l'inizio della solidificazione all'aria ed immergendo poscia la provetta crioscopica in un bagno tenuto appena $^1/_2$ grado sotto il punto di congelamento della soluzione, siamo riusciti ad avere dei numeri che

mostrano un andamento abbastanza costante, purchè si operi in identiche condizioni; tali numeri però non possono meritare una assoluta fiducia.

Abbiamo sciolto nel mentolo a tale scopo: L'*acetanilide*, l'*etere dietilico dell'acido malonico* e la *naftalina*.

Acetanilide, $C_8H_9NO = 135$

Concentrazione	Abbass. term.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.	Media
1,012	0°,90	0,8891	120,0	
1,948	1, 53	0,7855	106,1	
2,943	2, 25	0,7645	103,2	101,1
4,248	2, 85	0,6710	90,5	
5,252	3, 34	0,6359	85,8	

Etere malonico (dietilico), $C_7H_{12}O_4 = 160$

Concentrazione	Abbass. term.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.	Media
1,0275	0°,84	0,8177	129,3	
2,212	1, 77	0,8001	128,0	
3,733	2, 81	0,7528	120,5	122,2
6,020	4, 18	0,6944	111,1	

Naftalina, $C_{10}H_8 = 128$

Concentrazione	Abbass. term.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.	Media
1,186	1°,19	1,003	128,4	
2,294	2, 30	1,002	128,3	
3,174	3, 16	0,995	127,4	126,0
4,095	4, 05	0,989	126,6	
5,056	4, 71	0,931	119,3	

Confrontando tra loro i risultati ottenuti si vede subito che i valori trovati con l'acetanilido si scostano notevolmente da quelli ottenuti colle altre due sostanze, anzi si rileva dall' andamento del fenomeno che l'acetanilide tende a formare in soluzione di mentolo molecole complesse. Questo comportamento l'acetanilide lo mostra altresì in benzolo, in naftalina ed in altri solventi che hanno piccola forza dissociante. Auwers (¹) ha dimostrato che le soluzioni naftaliche di acetanilide, ed in generale le anilidi sciolte negli idrocarburi, hanno comportamento crioscopico del tutto simile a quello dei fenoli, ossime, alcoli ecc.

Il mentolo adunque rispetto a tale proprietà si comporta come gl'idrocarburi; e tale fatto, che non ci aspettavamo, fece sì che impiegammo come sostanza normale l'acetanilide. Non tenendo conto quindi delle determinazioni con acetanilide, e facendo la media dei valori trovati colla naftalina e l'etere malonico si ha per costante, K = 124.

Il calore latente di fusione del mentolo fu trovato da Brunner (²) uguale a *cal.* 18,9. Applicando quindi la nota formula di van't Hoff

$$K = 0{,}02\, \frac{T^2}{W},$$

che esprime la depressione molecolare del solvente in funzione della sua temperatura assoluta di fusione T e del suo calore latente W si ha:

$$K = 0{,}02\, \frac{(273 + 43)^2}{18{,}9} = 105$$

Applicando invece la regola empirica di Raoult si troverebbe in questo caso un valore che molto si approssima al teorico e cioè

$$K = 156 + 0{,}63 = 98{,}2$$

La depressione trovata sperimentalmente è quindi molto discosta

(¹) Zeitsch. f. phys. Chemie, XXIII, 453.
(²) Berichte XXVII, 2106.

dalla teorica; ma, per le ragioni indicate i numeri risultanti non meritano molta fiducia e le poche esperienze eseguite bastano a dimostrare che il mentolo non può essere usato come solvente in crioscopia. La presenza di timolo (che ha esso pure la tendenza a rimanere soprafuso) aumenta ancora la difficoltà di congelare del mentolo, onde con tali corpi si hanno miscele delle quali, nemmeno con approssimazione, si riesce a stabilire il punto di congelamento.

Abbandonando perciò il mentolo come solvente, tentammo di sciogliere il quesito che c'interessava, studiando il comportamento crioscopico del mentolo sciolto nel timolo. La depressione molecolare costante del timolo fu determinata da Eykmann [1] che la trovò uguale a 83,2. Per controllarla, sapendo che lievi differenze nella purezza del prodotto ed il modo di operare posson cambiare di qualche unità il valore della costante, eseguimmo di confronto alcune determinazioni, usando la naftalina come sostanza normale.

Mentolo $C_{10}H_{20}O = 156$

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 83
1,157	0°,57	76,8	168
2,411	1, 14	73,7	175
4,206	1, 97	73,0	177
6,246	2, 94	73,4	176

Naftalina $C_{10}H_8 = 128$

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 83
1,083	0°,73	86,3	123
2,525	1, 61	81,5	130
4,467	2, 78	79,6	133

(1) Zeit. f. phys. Ch. IV, pag. 247.

Dal confronto dei risultati si vede che l'anomalia per le soluzioni di mentolo e timolo è sufficientemente marcata per poter asserire che dette due sostanze formano tra loro soluzione solida; e se l'anomalia non è più manifesta, ciò va anche attribuito allo speciale comportamento che hanno questi corpi nel congelare.

Potrebbe qualcuno obbiettare esser l'anomalia dovuta a fenomeni di associazione; ma non sarebbe logico ricorrere a questa spiegazione, sapendo che il timolo appartiene a quei solventi dotati di forza dissociante abbastanza sensibile. Questo è il primo caso nel quale si osserva formazione di soluzione solida fra un derivato del benzolo ed il corrispondente composto ciclico esaidrogenato.

Dcterminazioni in dibenzile.

Col dibenzile presenta grande somiglianza lo stilbene. Tuttavia non si poteva dire a priori, che le due sostanze avrebbero formato soluzione solida perchè i due atomi di idrogeno che sono in più nel dibenzile sono attaccati a due carbonii a catena aperta. I casi fino ad un certo punto analoghi fin qui studiati (diidroisapiolo ed isapiolo), rendevano anzi possibile che il fenomeno più non si avverasse.

Riconoscemmo subito che lo stilbene innalza, anche a concentrazioni molto basse, il punto di congelazione del dibenzile. I due corpi congelando insieme, mostrano quindi il comportamento delle sostanze isomorfe e noi credemmo opportuno di studiare dettagliatamente il congelamento delle miscele di dibenzile e stilbene. Ciò specialmente pel nuovo interesse che hanno acquistato le miscele isomorfe, dopo che Bruni [1] ebbe dimostrato che le regole di Küster, contro le quali uno di noi già aveva sollevato obbiezioni [2] sono in disaccordo, oltrecchè coi risultati dell'esperienza, anche colle moderne teorie fondate sulla termodinamica.

[1] Gazz. chim. 1898, II, 323.
[2] Gazz. chim. 1894, II, 263.

Sostanze impiegate		Molecole in 100		Punto di congelam.		Differenze
Dibenzile gr.	Stilbene gr.	Dibenzile	Stilbene	osservato	calcolato secondo Küster	
10,00	—	100,—	—	51°,3	—	—
„	0,0592	99,41	0,59	51,54	51°,69	— 0°,15
„	0,0838	99,16	0,84	51,64	51,85	— 0,21
„	0,1213	98,79	1,21	51,80	52,10	— 0,30
„	0,2565	97,47	2,53	52,3	52,97	— 0,67
4,725	0,2124	95,66	4,34	52,65	54,16	— 1,51
„	0,3396	93,24	6,76	53,8	55,75	— 1,95
„	0,4841	90,62	9,38	56,9	57,47	— 0,57
„	0,6175	88,33	11,67	59,7	58,98	+ 0,72
„	0,7398	86,33	13,67	62,1	60,30	+ 1,80
„	0,8883	84,03	15,97	64,75	61,31	+ 2,94
„	1,0070	82,28	17,72	66,6	62,96	+ 3,62
„	1,2145	79,39	20,61	69,7	64.86	+ 4,84
„	1,4968	75,75	24,25	73,25	67,26	+ 5,99
„	1,8007	72,18	27,82	76,55	69,61	+ 6,94
„	2,160	68,39	31,61	79°,85	72°,10	+ 7°,75
„	2,5672	64,34	35,46	82,8	74,63	+ 8,17
2,133	1,3947	60,23	39,77	86,3	77,47	+ 8,83
„	1,6860	55,60	44.40	89,2	80,53	+ 8,67
„	2,0328	50,93	49,07	92,3	83,59	+ 8,71
„	2,4124	46,65	53,35	94,9	86,40	+ 8,50
„	2,8494	42,54	57,46	97,2	89,11	+ 8,09
4,333	6,254	40,66	59,34	107,7	90,34	+17,36

Sostanze impiegate		Molecole in 100		Punto di congelam.		Differenze
Dibenzile gr.	Stilbene gr.	Dibenzile	Stilbene	osservato	calcolato secondo Küster	
3,6493	6,254	39,59	63,41	108,9	93,03	+15,87
3,0766	„	32,72	67,28	109,85	94,57	+15,28
2,4724	„	28,11	71,89	111,0	98,60	+12,40
1,8998	„	23,11	76,89	112,15	101,90	+10,25
1,3987	„	18,10	81,90	113,3	105,19	+ 8,11
0,9685	„	13,27	86,73	114,4	108,37	+ 6,03
0,5866	„	8,48	91,52	115,3	111,52	+ 3,78
0,3524	„	5,27	94,73	115,95	113,64	+ 2,31
0,1790	„	2,75	97,25	116,55	115,29	+ 1,26
0,0692	„	1,07	98,93	116,8	116,4	+ 0,40
—	„	—	100,—	117,1	—	—

In questo come iu casi simili nei quali la differenza dei punti di fusione fra le due sostanze è notevole, i punti di congelamento delle varie mescolanze differiscono molto da quelli calcolati secondo Küster.

Lo stilbene tende a prevalere nei cristalli primi a separarsi, onde la curva di congelamento si trova per la massima parte al disopra della retta colla quale dovrebbe coincidere secondo la regola di Küster.

Ma, prima di entrare nella discussione di queste esperienze, comunichiamo i risultati delle determinazioni crioscopiche eseguite sulle soluzioni in dibenzile dei corpi azotati che sono con esso in istretta relazione. Era necessario innanzi tutto determinare la depressione molecolare del dibenzile, da nessuno ancora impiegato come solvente. Non essendone noto il calore latente di fusione, eseguimmo tale determinazione misurando le depressioni cagionate

da un certo numero di sostanze, presumibilmente a comportamento normale.

Il dibenzile da noi adoperato proveniva dalla Ditta Kahlbaum e fondeva a 51°,5-52°. Era bianco, ben cristallizzato, mandava odore aromatico gradevole e fuso forniva un liquido perfettamente incoloro; non ci parve, per tali ragioni, necessaria un' ulteriore purificazione del prodotto, e lo adoperammo tal quale ci pervenne dalla fabbrica, dopo averlo però convenientemente essicato.

Esso si presta molto bene come solvente in crioscopia; presenta su molti altri il vantaggio di non essere igroscopico, di non sublimare affatto alla temperatura di fusione, e di essere facilmente purificabile per cristallizzazione dall' alcool. Fonde a temperatura molto comoda, non si sovraraffredda che ben poco, ed assume con grande rapidità lo stato cristallino, onde le letture riescono molto costanti.

Tutte le determinazioni tanto con questo solvente, quanto con tutti gli altri da noi usati, furono sempre eseguite impiegando il solito apparecchio ed il termometro di Beckmann diviso in centesimi di grado. Il solvente o la miscela li facevamo fondere immergendo l'apparecchio per qualche istante in un bagno riscaldato a 10-15 gradi sopra il punto di fusione, lasciandolo poi raffreddare in un bagno d'acqua tenuto 1 o 2 gradi sotto il punto di congelamento. Operando in tal guisa ottenevamo pel dibenzile delle letture. che differivano al più tra loro di $^1/_2$ centesimo di grado.

Per ottenere la costante misurammo gli abbassamenti causati dalle seguenti sostanze: *acetofenone*, *benzolo*, *etere malonico*, *naftalina;* a queste poi si aggiunse l'*acido acetico*, ben immaginando che avremmo avuti per quest' ultimo risultati anormali, giacchè era presumibile che il dibenzile, come gli altri idrocarburi, non avesse potere dissociante sulle molecole complesse.

Acetofenone $C_8H_8O = 120$

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.	Media 5 prime determin.[1]
0,5022	0°,315	0,6272	75,27	
1,107	0, 685	0,6190	74.28	
2,334	1, 40	0,5998	71,98	
3,575	2, 095	0,5861	70,33	72,08
5,130	2, 93	0,5712	68,54	
6,218	3, 435	0,5525	66,29	
7,926	4, 33	0,5463	65,56	

Benzolo $C_6H_6 = 78$

0,5087	0°,50	0,9828	76,66	
1,240	1, 17	0,9436	73,60	
2,807	2, 508	0,8923	69,60	71,25
3,579	3, 15	0,8802	68,63	
4,732	4, 11	0,8685	67,74	

Etere malonico $C_7H_{12}O_4 = 160$

0,5850	0°,28	0,4787	76,5	
1,584	0, 72	0,4546	72,7	
2,784	1, 255	0,4508	72,1	72,3
4,318	1, 90	0,4401	70,4	
5,586	2, 435	0,4359	69,7	
7,808	3, 28	0,4201	67,3	

Naftalina $C_{10}H_8 = 128$

Concentrazione	Abbass termom.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.	Media 5 prime determin.[1]
0,5851	0°,345	0,5894	75,4	
1,155	0, 665	0,5767	73,7	
2,071	1, 15	0,5562	71,0	
3,093	1, 66	0,5368	69,6	71,2
4,244	2, 24	0,5278	67,5	
5,200	2, 70	0,5192	66,4	
8,060	4, 13	0,5124	65,6	

Acido acetico $C_2H_4O_2 = 60$

Concentrazione	Abbass.termom.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.	Peso molecolare K = 72
0,7682	0°,53	0,6899	41,4	104
1,937	1, 22	0,6298	37,8	114
3,272	1, 93	0,5899	35,4	122
5,959	3, 20	0,5370	32,3	133
7,708	3, 06	0,5137	30,8	140
10,495	5, 20	0,4786	28,7	150

Si rileva, che delle sostanze esaminate le quattro prime danno alle stesse concentrazioni dei valori per la costante che sono quasi identici. Abbiamo ritenuto per depressione molecolare del dibenzile quel valore che risulta facendo la media dei numeri trovati con le dette quattro sostanze fino alla concentrazione del 5 %₀ circa.

Tale media in cifra tonda è uguale a 72.

Per l'acido acetico, già alla concentrazione del 2 %, il peso molecolare trovato corrisponde al dopoio del teorico, e quindi si può ritenere senz'altro, che il dibenzile si comporterà in modo perfettamente analogo al benzolo, paraxilene ed agli altri idrocarburi fin qui studiati.

La regola di Raoult attribuirebbe al dibenzile la costante:

$$K = 182 \times 0,63 = 114,6$$

per questo solvente adunque, come per molti altri, tale legge empirica non si verifica. Tenendo come valore della costante 72, si calcola in base alla formola citata di van't Hoff il calore latente di fusione del dibenzile:

$$W = 0,02 \frac{(273 + 52)^2}{72} = 29,34$$

Tra il dibenzile ed alcune altro sostanze, cioè la *benzilanilina*, la *benzilidenanilina*, l'*azobenzolo*, l'*idrazobenzolo*, esiste una stretta analogia di costituzione chimica, che risulta ben evidente comparando fra di loro le rispettive formolo di costituzione di tali composti.

$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$

Dibenzile

$C_6H_5—CH_2—NH—C_6H_5$

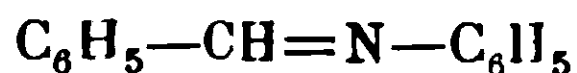
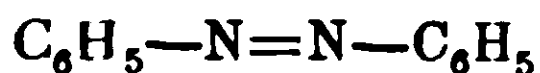
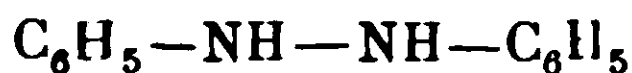
Benzilanilina

$C_6H_5—CH=N—C_6H_5$

Benzilidenanilina

$C_6H_5—N=N—C_6H_5$

Azobenzolo

$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5$

Idrazobenzolo

Le determinazioni crioscopiche in dibenzile di queste sostanze hanno fornito i seguenti risultati:

Azobenzolo $C_{12}H_{10}N_2 = 182$

Fu purificato per cristallizzazione dall'etere di petrolio: fondeva a 68°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 72
0,4906	0°,165	61,21	214
1,093	0, 36	59,94	218
1,935	0, 63	59,27	221
2,717	0, 87	58,28	225
3,891	1, 235	57,76	228
5,456	1, 705	56,88	230
6.975	2, 165	56,49	232
8,850	2, 70	55,52	236
10,845	3, 27	54,88	238
14,348	4, 20	53,28	245

Benzilidenanilina $C_{13}H_{11}N = 181$

Fu cristallizzata dall'alcool; fondeva a 48°-49°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare
0,6686	0°,215	58,2	224
1,263	0, 415	59,4	219
1,902	0, 63	59,9	217
3,071	1, 035	61,0	213
4,589	1, 52	59,9	217
6,840	2, 235	59,1	220
8,610	2, 78	58,4	223

Benzilanilina $C_{13}H_{13}N = 183$

Dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool fondeva a 35°,5-36°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 72
0,5385	0°,19	64,5	204
1,056	0, 38	65,8	200
2,106	0, 765	66,4	198
3,329	1, 20	65,9	200
4,729	1, 65	63,8	206
6,116	2, 09	62,5	210

Idrazobenzolo $C_{12}H_{12}N_2 = 184$

Fu purificato facendolo cristallizzare dall'etere di petrolio. Fondeva a 130°-131°.

0,6662	0°,27	74,57	177
1,673	0, 65	71,49	185
2,868	1, 11	71,21	186
6,209	2, 28	67,57	196

Come si vede, di queste quattro sostanze solamente l'idrazobenzolo si comporta in modo normale: le rimanenti forniscono pesi molecolari superiori ai teorici.

L' anomalia crioscopica dell' azobenzolo va sicuramente ascritta alla formazione di soluzione solida ; nessun'altra spiegazione è possibile. Di più vedremo che esistono strette relazioni cristallografiche fra i due corpi ; ed i risultati avuti da Bruni e Gorni studiando le soluzioni di dibenzile in azobenzolo, confermano i nostri.

Si dovrebbe conchiudere che i due gruppi

$$— CH_2 — CH_2 —$$

e

$$— N = N —$$

si possono sostituire in catene aperte senza causare grandi alterazioni nella configurazione molecolare; ma un solo esempio non può certo costituire una regola, tanto più che esporremo ora fatti dai quali risulta che la questione è assai complessa.

Anche per le soluzioni di benzilidenanilina in dibenzile non vi ha dubbio che l'anomalia deve ascriversi a soluzione solida: ciò sopratutto per l'andamento che mostrano i numeri ottenuti alle varie concentrazioni. Sarebbe stato utile studiare anche le soluzioni di dibenzile in benzilidenanilina, ma quest'ultimo corpo non serve bene come solvente in crioscopia, secondo quanto ebbe a comunicarci privatamente il Dott. Bruni.

La benzilanilina in dibenzile è solo leggermente anomala: inoltre l'esistenza in questa base del gruppo NH, il quale sembra conferire a molti corpi l'attitudine a dare molecole complesse in soluzione di idrocarburi (es. acetanilide ed altre), permetterebbe anche di ascrivere in parte a quest'ultima causa l'anomalia osservata, benchè l'andamento del fenomeno non lo indichi chiaramente. Tale sospetto è tanto più giustificato, in quanto che vedremo che il dibenzile in benzilanilina ha comportameuto quasi del tutto normale. È assai probabile dunque che i gruppi;

$$— CH_2 — CH_2 —$$

e

$$— CH_2 — NH —$$

in catene aperte, presentino relazioni analoghe a quelle degli altri già presi in esame; ma non si può per ora asserirlo con sicurezza.

Troviamo poi molto strano il comportamento normale dell'idrazobenzolo nel dibenzile e sarebbe prematuro, per ora, azzardare potetiche spiegazioni.

Fra il dibenzile, lo stilbene e l'azobenzolo esistono delle relazioni cristallografiche ben manifeste. Il Dott. Boeris, che ha avuto la gentilezza di rivedere le vecchie misure esistenti e di sottoporre di nuovo questi corpi ad un accurato studio cristallografico, ci comunica:

Dibenzile

Sistema cristallino: *monoclino*

$a:b:c = 2{,}08060:1:1{,}25217$

$\beta = 64^0{,}6'$

Forme osservate: (100) (001) ($\bar{2}$01) ($\bar{1}$11)

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
(100) : (11$\bar{1}$)	83^0,16′ — 83^0,53′	83^0,28′	*	6
($\bar{1}$11) : (11$\bar{1}$)	76, 6 — 78, 15	78, 9	*	4
($\bar{1}$11) : (001)	59, 25 — 59, 31	59, 28	*	3
(001) : ($\bar{2}$01)		66, 30	66^0,21′	1
(20$\bar{1}$) : (100)	49, 20 — 49, 44	49, 32	49, 33	2
(001) : (100)		63, 50	64, 6	1
($\bar{2}$01) : ($\bar{1}$11)	57, 0 — 57, 3	57, 1	56, 56	3

Angoli	*Azobenzolo* Sistema crist. *monoclino* $a:b:c=2{,}10756:1:1{,}33123$ $\beta = 65^0{,}34'$	*Stilbene* Sistema crist. *monoclino* $a:b:c=2{,}17015:1:1{,}40033$ $\beta = 65^0{,}54'$
(100):(11$\bar{1}$)	81^0,49′	81^0,25′
($\bar{1}$11):(11$\bar{1}$)	75, 22	72, 50
($\bar{1}$11):(001)	61, 10	63, 23
(001):($\bar{2}$01)	67, 27	68, 7
(20$\bar{1}$):(100)	46, 59	45, 59
(001):(100)	65, 34	65, 54
($\bar{2}$01):($\bar{1}$11)	57, 52	58, 53

I tre corpi adunque si possono dire fra di loro isomorfi; di fatto vedemmo che le miscele di stilbene e dibenzile nel congelare si comportano come miscele isomorfe costituite da corpi aventi punti di fusione piuttosto distanti. L'azobenzolo invece, quantunque fonda 16 gradi circa sopra il dibenzile, ne abbassa il punto di congelamento in misura molto rilevante, benchè sempre meno di quanto vorrebbe la teoria delle soluzioni. Il fatto merita d'essere rilevato perchè è certo che, giudicando solo dalla comparazione cristallografica, si doveva dire che tanto lo stilbene come l'azobenzolo in dibenzile avrebbero costituito miscele isomorfe. Noi scorgiamo anzi che le costanti geometriche dell'azobenzolo si avvicinano ancor più a quelle del dibenzile di quelle dello stilbene; ma, pur non tenendo conto di queste lievi differenze, bisogna convenire che l'azobenzolo e lo stilbene presentano cristallograficamente lo stesso grado d'isomorfismo col dibenzile.

Abbiamo creduto interessante di riprendere le esperienze con l'azobenzolo ed il dibenzile per completare la curva di congelamento delle miscele di queste due sostanze onde compararla con quella già studiata dello stilbene col dibenzile. Abbiamo ottenuti i seguenti risultati:

Sostanze impiegate		Molecole in 100		Punto di congelam.		Differenze
Azobenzolo gr.	Dibenzile gr.	Azobenzolo	Dibenzile	osservato	calcolato secondo Küster	
8,89	—	100,—	—	67°,3	—	—
"	0,0560	99,38	0,62	67,07	67°,21	0°,14
"	0,1607	98,23	1,77	66,63	67,03	0,40
"	0,3032	96,70	3,30	66,04	66,80	0,76
4,4596	0,5431	89,15	10,85	63,07	65,61	2,54
"	0,7222	86,07	13,93	61,80	65,12	3,32
"	0,9162	82,96	17,04	60,35	64,64	4,29
"	1,1236	79,88	20,72	59,07	64,06	4,99

Sostanze impiegate		Molecole in 100		Punto di congelam.		Differenze
Azobenzolo gr.	Dibenzile gr.	Azobenzolo	Dibenzile	osservato	calcolato secondo Küster	
"	1,3433	76,85	23,15	57,65	63,68	6,03
"	1,5759	73,89	26.11	56,10	63,22	7,12
"	1,8771	70.78	29,62	54.70	62,67	7,97
"	2,4064	64,96	35,04	52,10	61,82	9,72
2,720	1,8027	60,14	39,86	49,55	61,07	11,52
"	2,2065	55,21	44,79	47,75	60,29	12,54
"	2,6096	51,03	48,97	46,00	59,64	13,64
"	3,0104	47,46	52,54	44,80	59.08	14,28
"	3,3943	44,48	55,52	44,05	58,61	14,56
"	3,8048	41,69	58,31	43,63	58,18	14.55
"	4,2548	39,00	61,00	43,33	57,78	14,45
"	4,6825	36,75	63,25	43,25	57,41	14,16
2,1006	4,0166	34,34	65,66	43,22	57,02	13,80
1,8780	"	31.86	68.14	43,18	56,63	13,45
1,4294	"	26,24	73,76	43.45	55,76	12,31
0,9423	"	19,00	81,00	45,05	54,63	9,58
1,2928	9,010	12,55	87,45	47,45	53,62	6,17
0,9771	"	9,76	90.21	48,38	53,19	4,81
0,6284	"	6,53	93,47	49,49	52,68	3,19
0,3506	"	3,75	96,25	50,42	52,24	1,82
0,1743	"	1,90	98,10	51,02	51,95	0,93
0,0985	"	1,08	98,92	51,29	51,82	0,53
0,0442	"	0,49	99,50	51,49	51,73	0,24
—	"	—	100,—	51,65	—	—

Dal confronto coi risultati avuti a pag. 261 e 265 si rileva che mentre le miscele di stilbene e dibenzile, si avvicinano fino ad un certo punto al comportamento voluto dalla regola di Küster in quanto che le temperature di congelamento di tali miscele *variano in modo continuo* (Bruni, Gazz. chim. 1898 II, 329) *fra i punti di congelamento dei due costituenti*, per le miscele di azobenzolo e dibenzile ciò non si avvera. L'azobenzolo, benche fonda 16^0 circa al disopra del dibenzile non ne innalza mai il punto di congelamento. Questo diverso comportamento ci sembra nuova prova che l'analogia di forma cristallina non è il solo fatto che influisce sul fenomeno di miscibilità dei corpi allo stato solido, e che parte notevole abbia anche, insieme alla prima, la somiglianza di costituzione e di configurazione chimica.

A nostro parere la comparazione cristallografica dei corpi si occupa di un'unica proprietà delle sostanze, la loro forma geometrica, importantissima senza dubbio; ma si dovrebbero prendere in esame tutte le proprietà fisiche dei corpi cristallizzati per compararli razionalmente fra loro e dedurne le relazioni stechiometriche. Del resto fin dal 96 ([1]) uno di noi rilevò che le relazioni di forma cristallina, pur avendo parte importante nel fenomeno delle soluzioni solide, non bastavano a spiegare tutti i fatti osservati. E contro le asserzioni di Küster ([2]) che continuò ad affermare come tutti i casi presi in esame nella memoria testè citata non dipendessero per nulla dalle relazioni di costituzione, ma sempre si trattasse di miscele isomorfe, sia lecito a noi ricordare ancora che l'acido orto-amido-benzoico, diverso dal benzoico pel grado di simmetria e per le costanti geometriche, è tuttavia anormale crioscopicamente anche più dell'acido para-amido-benzoico, che presenta col solvente relazioni morfotropiche. Ed altri casi potremo citare in seguito.

Ora possiamo farci la domanda se sostanze aventi diversa forma cristallina, possono dar luogo ad aggregati solidi omogenei.

Il van't Hoff sembra rispondervi affermativamente e la questione è certo importantissima; a provarlo basti la circostanza che essa fu sollevata e discussa molti anni sono da eminenti scien-

([1]) Gazzetta Chimica, 1896, parte I, pag. 61.
([2]) Meyer's Jahrbuch, 1896.

ziati, quali il Laurent, il Pasteur ed altri. Il Laurent (1) aveva riconosciuto che alcuni derivati clorurati della naftalina, di costituzione quasi identica e formanti cristalli misti, appartengono tuttavia a diversi sistemi, pur presentando certe somiglianze per esprimere le quali egli proponeva il nome di *emiisomorfismo*. Il Pasteur osserva però che in tali condizioni non sarebbe possibile un riempimento omogeneo dello spazio e ritiene, cosa invero assai plausibile, che tali fatti debbano spiegarsi ricorrendo ad ipotesi di polimorfismo ed isodimorfismo e la stessa spiegazione si può invocare per i casi che noi abbiamo già citati. Le nostre osservazioni probabilmente si collegano con gli esempi portati da Muthmann (2) relativi a derivati dell'acido tereftalico e ad altri composti i quali sono capaci di formare cristalli misti pur non mostrando o solo lontane relazioni morfotropiche. Il Muthmann non crede neppure necessario di ricorrere all'ipotesi dell'isodimorfismo per spiegare tali fatti, e propone di chiamare tale fenomeno col nome di *sinomorfismo*. " *Sinomorfi sarebbero sostanze capaci di formare cristalli misti, benchè non presentino alcuna somiglianza nella forma cristallina.* "

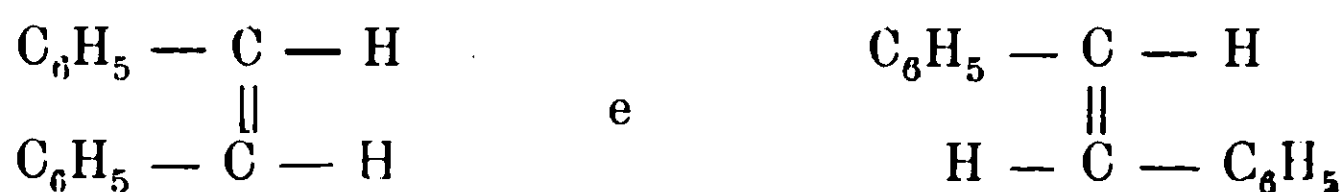
Ad ogni modo è certo, che anche meglio della misura cristallografica servirà bene il metodo crioscopico e lo studio delle soluzioni solide, per svelare tra i corpi queste interessanti relazioni di isomorfismo, isodimorfismo, e sinomorfismo e compararle con la etruttura chimica.

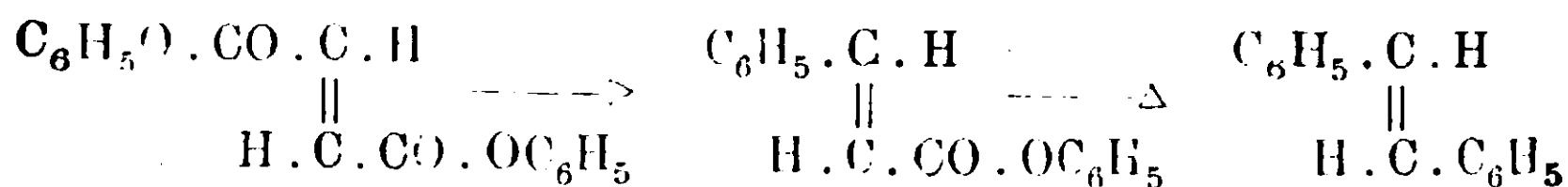
E nostro convincimento che dalla costituzione chimica e dalla configurazione molecolare debbano dipendere, secondo leggi ancora ignote in gran parte, la forma geometrica e le altre proprietà fisiche dei corpi. All'incertezza delle misure cristallografiche, complicate dalle questioni del polimorfismo, sinomorfismo, dell'orientazione ecc., deve supplire a parer nostro, il metodo del congelamento: il quale, di esecuzione sperimentale assai più semplice, raggiunge veramente l'intento di svelare la minima attitudine dei corpi a fornire cristalli misti, e quindi di riconoscere le più lontane relazioni di forma che fra essi possono esistere.

(1) Comptes Rendus, 1840, II, 876.
(2) Zeitschrift für Kryst. 1891, 19, 357, 365.

* * *

Le teorie stereochimiche fanno prevedere l'esistenza di due stilbeni isomeri e cioè

$$\begin{matrix} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ C_6H_5 - C - H \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ H - C - C_6H_5 \end{matrix}$$

Non è noto fin'ora con sicurezza, che un solo stilbene, quello che fonde a 124°. Nel 1897 R. Otto e F. Stoffel (1) annunziarono la scoperta del secondo stilbene, in una comunicazione preliminare alla quale non fece seguito nessun'altra. Questo nuovo stilbene sarebbe un olio che essi ricavarono dall' isobromuro di stilbene. Il comune stilbene, che servì alle nostre esperienze a quale delle due forme corrisponde? La questióne fu lasciata insoluta da Otto e Stoffel, da Wislicenus e Seeler (2), da Aronstein e Hollemann (3) che se ne occuparono. Taluni di questi autori anzi pare tendano ad attribuire al comune stilbene la forma prima, malenoide. Contro questo modo di vedere stanno a parer nostro, le proprietà fisiche dello stilbene (stabilità, elevato punto di fusione, ecc.) ed una sintesi fattane da Anschütz (4) partendo dall'etere difenilico dell'acido fumarico

$$\begin{matrix} C_6H_5O.CO.C.H \\ \| \\ H.C.CO.OC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ \| \\ H.C.CO.OC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ \| \\ H.C.C_6H_5 \end{matrix}$$

nello stesso modo che Weselsky (5) ottenne il dibenzile dall'etere difenilico dell'acido succinico.

A risolvere definitivamente la questione contribuiscono le nostre

(1) Berichte XXX, 1799.
(2) Berichte XXVIII, 2693.
(3) Berichte XXI, 2831.
(4) Berichte XVIII, 1948.
(5) Berichte II, 518.

esperienze crioscopiche coadiuvate da quelle recentissime di Bruni e Gorni [1]. Questi autori, in accordo con le previsioni fatte da uno di noi nel 1894 [2], trovarono che gl'isomeri geometrici non mostrano, in genere, relazioni morfotropiche: onde mentre l'etere dimetilico dell'acido fumarico è crioscopicamente anormale nell'etere dimetilico dell'acido succinico, è normale l'etere dimetilico dell'acido maleico. Dei due isomeri è dunque col fumarico che l'acido succinico ha relazione di configurazione, mentre questa non esiste più col maleico.

Ora dall'etere succinico si ottiene il dibenzile, dall'etere fumarico il comune stilbene. Questo per formare soluzione solida col dibenzile deve avere con esso le relazioni di configurazione che passano fra etere succinico ed etere fumarico, cioè lo stilbene che fonde a 124^0 deve avere la forma fumarica.

Se verrà isolato lo stilbene malenoide si può sin d'ora prevedere, con gran probabilità d'esser nel vero, che avrà in dibenzile comportamento normale.

Determinazioni in benzilanilina.

Ad impiegare la benzilanilina come solvente per determinazioni crioscopiche fummo indotti, oltrechè dal motivo già accennato di investigare più a fondo la causa dell'anomalia crioscopica osservata nel dibenzile, dalla circostanza che anche rispetto a questo corpo ve ne sono altri che mostrano con esso le relazioni di costituzione che ci interessavano: cioè la differenza di doppi legami in catena aperta, la sostituzione di azoto al CH_2 ecc.

Purificammo la benzilanilina mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Ottenemmo cristalli bianchi in forma di lunghi aghi, che fondevano a 35^0,5-36^0. (Beilstein riporta come punto di fusione 32^0). Ma anche la benzilanilina non si presta molto bene come solvente per determinazioni crioscopiche; dà essa pure forti sovraraffreddamenti e raggiunge molto lentamente la temperatura massima di congelamento.

(1) Rendic. Acc. Lincei. Maggio 1899.

(2) Gazz. chim. 1894, II, 261.

Determinammo approssimativamente la costante di questo solvente, impiegando come sostanze normali la *naftalina*, il *benzolo* e il *trifenilmetano*.

Trifenilmetano $C_{19}H_{16} = 244$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. d'abbassam.	Depress. molec.
1,208	1°,44	0,3644	88,9
3,376	1, 23	0,3644	88,9
5,868	2, 05	0,3493	85,2
8,289	2, 73	0,3294	80,3

Naftalina $C_{10}H_8 = 128$

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. d'abbassam.	Depress. molec.
1,267	0°,85	0,6709	85,9
3,114	1, 97	0,6320	80,9
5,335	3, 21	0,6017	77,0

Benzolo $C_6H_6 = 78$

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. d'abbassam.	Depress. molec.
1,013	1°,12	1,105	86,2
2,995	3, 06	1,022	79,2
4,974	4, 83	0,9711	75,7

La media dei valori trovati per dette tre sostanze alla concentrazione dell'1 $^0/_0$ circa, dà come depressione molecolare della benzilanilina 87.

Dibenzile $C_{14}H_{14} = 182$

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 87
1,180	0°,65	84,8	187
3,449	1, 52	80,2	197
5,280	2, 22	76,4	207

Azobenzolo $C_{12}H_{10}N_2 = 182$

1,342	0°,65	88,1	179
3,283	1, 50	83,1	190
5,473	2, 36	78,4	201

Stilbene $C_{14}H_{12} = 180$

1,323	0°,61	82,9	188
3,152	1, 38	78,8	198
5,354	2, 24	75,3	208

Benzilidenanilina $C_{13}H_{11}N = 181$

1,097	0°,53	87,4	180
2,535	1, 17	83,5	188
4,915	2, 13	78,4	200
6,062	2, 63	78,5	200

Tutti questi risultati sono certo assai dissimili da quelli che prevedevamo: essi sono fors'anche dovuti alla poca esattezza con

la quale riescono le determinazioni in benzilanilina. D'altra parte sembrano indicare che l'anomalia crioscopica della benzilanilina in dibenzile (già da noi dimostrata) e quella della benzilanilina in azobenzolo (verificata da Bruni e Gorni e comunicataci in via privata), sono da ascriversi ad associazioni molecolari causate da gruppi NH.

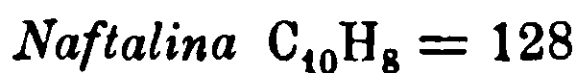
Ancor meno prevedibile era il comportamento normale della benzilidenanilina, giacchè fra questi due corpi passano le stesse relazioni come fra stilbene e dibenzile.

Forse le considerazioni sull'influenza della configurazione stereochimica fatte a proposito dello stilbene (si possono immaginare pure due benzilidenaniline stereoisomere), potranno spiegare questa eccezione inaspettata ad una delle regole meglio confermate dai fatti.

Determinazioni in trifenilmetano.

Non era ancor stato preso in esame il caso della sostituzione di un CH che non fa parte di catena chiusa, con un atomo di azoto. Allo studio della modificazione che si produce nella configurazione di un corpo operando tale sostituzione, si prestano bene il trifenilmetano e la trifenilammina.

Abbiamo determinata la costante del trifenilmetano sciogliendovi *naftalina, azobenzolo* e *difenilammina.* Il solvente proveniente dalla fabbrica Kahlbaum, si dimostrò abbastanza puro e con esso le determinazioni si eseguiscono senza difficoltà, benchè fonda già a temperatura alquanto incomoda cioè a 92^0 e non cristallizzi con la rapidità del dibenzile.

Naftalina $C_{10}H_8 = 128$

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.
0,8037	0^0,79	0,9830	125,8
1,5474	1, 50	0,9693	124,1
2,749	2, 62	0,9532	122,0
3,496	3, 26	0,9324	119,3

Difenilammina $C_{12}H_{11}N = 169$

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. d'abbass.	Depress. molec.
0,8106	0°,61	0,7525	127,2
1,612	1, 21	0,7507	126,9
2,780	2, 06	0,7410	125,2
3,851	2, 79	0,7246	122,4

Azobenzolo $C_{12}H_{10}N_2 = 182$

1,424	0°,96	0,6741	122,7
2,595	1, 78	0,6862	124,9
4,076	2, 74	0,6722	123,3

la costante quindi del trifenilmetano si può ritenere uguale a 124,5. La trifenilammina invece fornì una depressione alquanto minore.

Trifenilammina $C_{18}H_{15}N = 245$

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 124,5
0,8033	0°,38	115,9	263
1,598	0, 76	116,5	261
2,828	1, 31	113,5	268
4,393	2, 05	114,4	266
5,707	2, 70	115,9	263

L'anomalia, benchè non molto forte, esiste indubbiamente. Lo studio cristallografico dei due corpi, quale si desume dalle misure

finora note [1], non lascia vedere relazioni morfotropiche fra di essi: sarà certo interessante appurare questa circostanza.

La conclusione che si può trarre dalle esperienze descritte in questa nota, ad onta delle eccezioni fatte rilevare, ci sembra la seguente: rispetto alla formazione di soluzione solida fra sostanze sature e non sature, fra corpi azotati ed i corrispondenti idrocarburi differenti fra di loro in catene aperte, sembrano valere in genere le stesse regole già enunciate pei corpi ciclici. Però la possibile esistenza di stereoisomeri complica il fenomeno, pur rendendolo più interessante.

Ferrara. Laboratorio di chimica della L. Università. Luglio 1899.

---

[1] Hintze, Zeitschrift für Kryst. 1889, 9, 545.

Metilenasparagine e composti affini; ricerche di UGO SCHIFF.

(*Giunta il 9 settembre 1899*).

Nell'azione delle aldeidi su corpi amidati si osserva spesse volte che l'idrogeno dei gruppi NH_2 viene in parte o completamente sostituito per mezzo dei residui bivalenti delle aldeidi. In questo modo agisce alle volte anche l'aldeide formica.

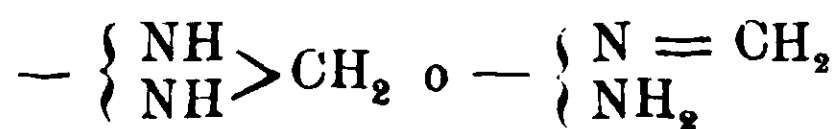
Alcuni anni or sono, F. Blum [1], aggiungendo piccole quantità di formaldeide ad albumina d'uovo o di siero, ha scoperto una modificazione dell'albumina, che anche a bollore non coagula più. Non era a priori improbabile la supposizione, che anche in questo caso si avesse sostituzione di metilene in qualche gruppo NH_2. Quantità assai piccole di formaldeide, p. e. 1 per mille, sono sufficienti per trastormare l'albumina sciolta nell'accennata modificazione.

A. Benedicenti [2], occupandosi di quest' albumina modificata, crede di avere trovata come formaldeide chimicamente legata:

In 10 ccm. di albumina d'uovo	gr.	0,006 — 0,022.
In 10 ccm. di siero di vitello	„	0,018 — 0,028.

A seconda del metodo analitico adoperato, questi valori rappresentano certamente valori massimi.

Parecchi chimici fisiologi hanno cercato di rendere non improbabile, che il peso molecolare della albumina, non debba scendere al di sotto di 3600 al 3200. Per una tale quantità una molecola di formaldeide = 30 importerebbe poco meno di un per cento; ma una quantità assai minore è sufficiente per produrre la modificazione non congulabile al calore. Più tardi intendo pubblicare il resultato di ricerche, che sembrerebbero parlare in favore dell' ammissione, che qui si tratti di fatti di un legame chimico. Nondimeno sin da principio non mi pareva che si dovesse ammettere una sostituzione della forma

$$-\left\{\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\right. > CH_2 \quad o \quad -\left\{\begin{matrix} N = CH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$$

(1) Zschr. physiol. Chem. 22, p. 127 (1896).
(2) Arch. f. Physiologie, 1897, p. 239.

nelle amidi capaci della reazione biuretica [1]. In altra memoria [2] ho dimostrato che la proprietà di dare la reazione biuretica può essere ridotta a tre forme tipiche: l'ossamide, il biureto e la malonamide, ma che tale reazione non si ha più, quando due atomi d'idrogeno delle amidi sono sostituiti nel modo sopra citato. Ora l'albumina modificata per mezzo dell'aldeide formica è tuttora capace della reazione biuretica; perciò era indicato di esaminare in quale forma il metilene potesse essere entrato in quei composti. Evidentemente a tali studi le materie albuminoidi sono poco adatte. Come sempre in casi simili era necessario di studiare queste condizioni in composti di costituzione conosciuta, capaci della reazione biuretica e della sostituzione metilenica per azione della formaldeide.

L'ossamide, la metilmalonamide e la succinamide non reagiscono facilmente con la formaldeide; esse cristallizzano inalterate dalla soluzione satura nell'aldeide acquosa calda. Facilmente reagiscono invece il biureto, la malonamide, l'asparagina e taluni derivati metilici di quest' ultima. Mi sono rivolto in primo luogo all' asparagina, essendo essa l' unico prodotto di trasformazione bene caratterizzato delle materie albùminoidi, che si forma nell' organismo medesimo e che dà la reazione biuretica. Oltre a ciò essa è affine agli acidi poliaspartici, che hanno forse una qualche funzione propria nella reazione biuretica e nella sostituzione metilenica nell'albumina. Se più tardi tale correlazione potesse essere meglio comprovata, allora un valore maggiore potrebbe anche essere attribuito a studj intorno alla influenza della sostituzione metilenica sulla reazione biuretica nei composti albuminoidi.

Nell' occasione di una osservazione di C. Goldschmidt [3], che non potè ottenere metilenasparagine stabili, avevo già dato una brevissima nota su composti più stabili di questo genere [4]. Vengo ora a descriverli in modo più particolareggiato e principierò coi composti più ricchi di metilene, i quali nel tempo stesso hanno minore relazione col concetto della presente memoria.

(1) Chemiker Zeitung, 21, p. 55 (1897).
(2) Gazz. chim. ital., 28, p. 18 (1898).
(3) Chemiker Zeitung, 22, 874 (1898).
(4) L. c., 23, p. 20.

DIMETILENASPAPAGINA.

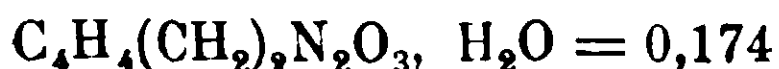
Dieci parti di asparagina cristallizzata e finamente polverizzata vengono sciolte a poco per volta, ma in non troppo breve tempo, in quaranta parti di formaldeide di 25 a 30 p. cento. La soluzione incolora si rappiglia ben tosto in una massa perfettamente bianca e finamente divisa, la cui filtrazione procede lentamente persino alla tromba. La sostanza si mantiene inalterata soltanto in seno dell'aldeide formica. Perciò si allunga la poltiglia con poco più dello stesso volume di acqua, si decanta il liquido, si raccoglie il deposito sul filtro e lo si mette su di una lastra porosa, tuttora bagnato di aldeide formica allungata. Importa di staccare la sostanza dal filtro, ancora umida, altrimente essa vi aderisce tenacemente. Disseccando all'aria o nell'essiccatore a pressione media, la sostanza perde continuamente aldeide. Perciò la dimetilenasparagina non può essere ottenuta allo stato secco, ma essa è stabile in forma di un suo composto ramico.

La dimetilenasparagina è una polvere bianca, apparentemente amorfa, senza sapore nè odore, insolubile nei solventi soliti. All'acqua partecipa reazione acida. Si scioglie facilmente negli alcali anche allungati e decompone i loro carbonati.

Un preparato rapidamente disseccato fra carta dette i seguenti valori acidimetrici:

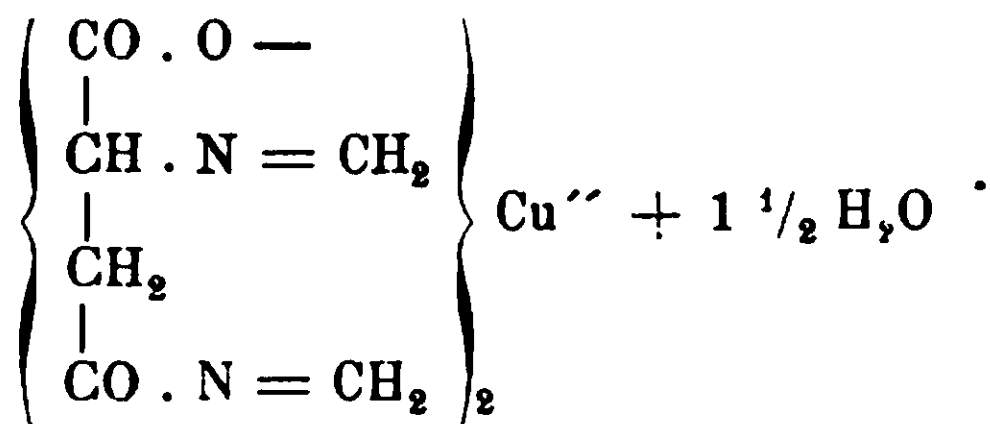
Gr. 0,2085 consumarono col tornasole cc. 12,6 KOH/10
Gr. 0,2063 „ colla ftaleina „ 12,0 „

perciò per

$$C_4H_4(CH_2)_2N_2O_3, H_2O = 0,174$$

	calcolato	trovato
ccm. KOH/10	10	10,51 e 10,12.

Il composto si comporta perciò come acido monobasico. Quando si sospende nell'acqua la sostanza frescamente preparata ed incompletamente lavata per decantazione e si aggiunge a goccia a goccia della potassa allungata, si giunge facilmente ad una soluzione incolora. Acidulata debolmente con acido acetico, l'acetato ramico ne

precipita il composto completamente in forma di una polvere azzurra finissima. Quanto a filtrazione, lavaggio e disseccamento conviene trattarla come la dimetilasparagina. Del resto questo sale ramico può essere lavato e disseccato nell'essiccatore senza subire decomposizione ed assume allora colore azzurro più scuro. La sua composizione è:

$$\left\{\begin{array}{l} CO\,.\,O - \\ | \\ CH\,.\,N = CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\,.\,N = CH_2 \end{array}\right\}_2 Cu'' + 1\,{}^1/_2\,H_2O\,.$$

Gr. 0,3604 diedero 0,4717 CO_2 e 0,1467 H_2O.

Gr. 0,2195 diedero 24,5 cc. di azoto secco a 12°,6 e 763 mm. = corr. 23,52 cc. = gr. 0,0294 N.

Gr. 0,3819 perd. a 90-100° gr. 0,0137 aq. e diedero 0,0758 CuO = 0,0605 Cu.

		calcolato	trovato
%	C	35,95	35,67
	H	4,25	4,52
	N	13,98	13,40
	Cu	15,85	15,84
	Aq.	6,74	6,21

La dimetilenasparagina disseccata per delle settimane sopra acido solforico, passa finalmente in monometilenasparagina (C. calcolato 41,67, trovato 41,56 %). Il composto ottenuto in questo modo si mostra in sulle prime più difficilmente solubile nell'acqua. Tenuto per qualche tempo sospeso nell' acqua tiepida, si scioglie poi nell'acqua calda e cristallizza col raffreddamento, mostrando tutte le proprietà del composto mono preparato direttamente.

La dimetilenasparagina sul principio perde rapidamente dell'aldeide formica. Preparata molte volte e disseccata all'aria o sopra acido solforico, si osservò dopo qualche tempo una costanza approssimativa di peso, cioè quantità di 5 a 10 gr. perdettero in 24 ore non più di 2 a 3 milligr.

I composti così ottenuti furono sottoposti alla analisi o dettero p. e.:

°/₀ C	43,45	43,37	43,65	43,78
H	5,94	5,36	5,75	5,35 ecc.

Questi valori si approssimano a quelli richiesti da una:

Sesquimetilenasparagina $CH_2[C_4H_5(CH_2)N_2O_3]_2$

cioè 44,0 °/₀ C e 5,33 °/₀ H

o anche a quelli richiesti da parti eguali, corrispondenti a molecole eguali, di mono = e di = metilenasparagina, cioè:

43,92 °/₀ C e 5,34 °/₀ H

valori questi che si avvicinano ancora di più alla media dei valori trovati:

43,56 °/₀ C e 5,60 °/₀ H.

Il sale ramico di questo corpo fu preparato come quello della dimetilenasparagina e gli rassomiglia assai. Molti di questi preparati furono analizzati e fornirono dei valori alquanto meno concordanti fra di loro.

	Minimo	Massimo	Media totale
°/° C	33,80	35,70	35,00
H	4,03	5,19	4,22
Cu	16,40	16,72	16,61 .

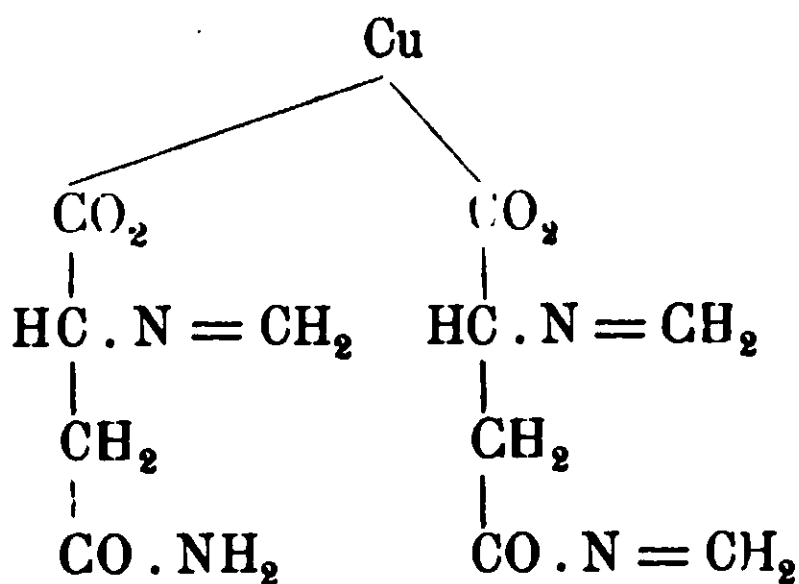
La media corrisponde abbastanza bene ad un sale ramico:

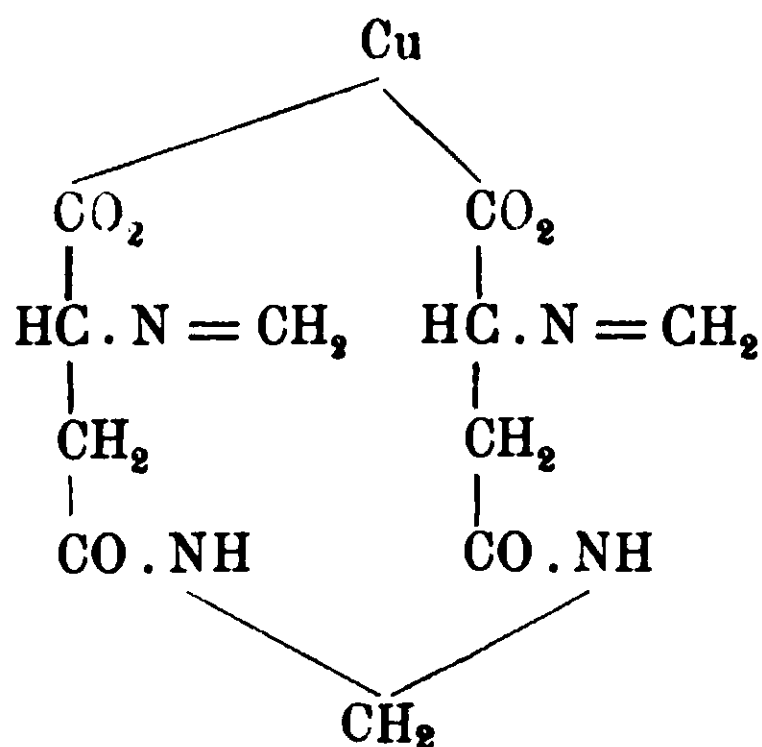
$$CH_2[C_4H_4(NH_2)N_2O_3]_2Cu'' + H_2O$$

che esige in 100 parti:

34,80 C — 4,22 H e 16,70 Cu.

La medesima percentuale dei costituenti viene richiesta dalle due formule:

$$
\begin{array}{cc}
 & \mathrm{Cu} \\
\mathrm{CO_2} & \mathrm{CO_2} \\
| & | \\
\mathrm{HC.N=CH_2} & \mathrm{HC.N=CH_2} \\
| & | \\
\mathrm{CH_2} & \mathrm{CH_2} \\
| & | \\
\mathrm{CO.NH_2} & \mathrm{CO.N=CH_2}
\end{array}
$$

Doppio sale di mono = e dimetilen-asparagina.

$$
\begin{array}{cc}
 & \mathrm{Cu} \\
\mathrm{CO_2} & \mathrm{CO_2} \\
| & | \\
\mathrm{HC.N=CH_2} & \mathrm{HC.N=CH_2} \\
| & | \\
\mathrm{CH_2} & \mathrm{CH_2} \\
| & | \\
\mathrm{CO.NH} & \mathrm{CO.NH} \\
 & \mathrm{CH_2}
\end{array}
$$

Sale di sesquimetilenasparagina.

È escluso che si tratti di un miscuglio e l'acqua non estrae il sale ramico della monometilenasparagina, assai più solubile. Appunto per questo esso dovrebbe rimanere in soluzione già nella preparazione stessa dei sali ramici analizzati. Considerando che la dimetilenasparagina (non il suo sale ramico), perdendo formaldeide, si trasforma finalmente in composto mono, ritengo che tutto il comportamento corrisponde meno ad un sale di sesquimetilenasparagina, che non a quello di un doppio sale. D'altronde questo composto secondario non mi sembrava meritare abbastanza importanza, perchè mi potessi decidere a dedicargli ancora più tempo, di quello che non fu già sagrificato alle numerose analisi.

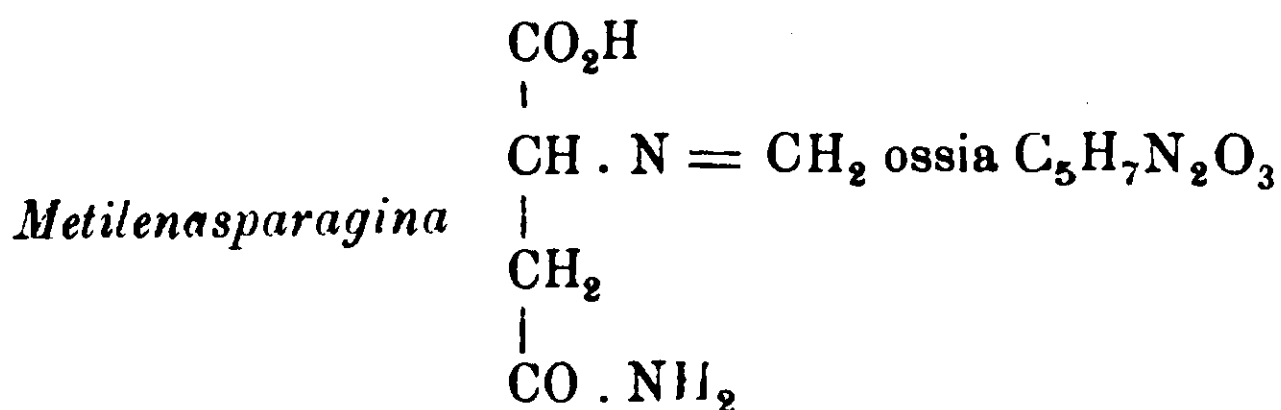
MONOMETILENASPARAGINA.

È noto che l'acqua fredda scioglie l'asparagina soltanto lentamente ed in piccola quantità; essa d'altra parte è molto solubile nella formaldeide acquosa. L'asparagina finamente polverizzata viene sciolta a piccole porzioni e con continua agitazione nella quantità calcolata di formaldeide al 20-30 %. Verso la fine si scalda per poco tempo a 50-60°. Il riscaldamento troppo prolungato e troppo forte deve essere evitato, altrimente la soluzione ingiallisce in seguito alla formazione di una sostanza sciropposa, che poi rende difficile la cristallizzazione. Questo metodo si adatta

perciò a preparazione di soli pochi grammi. Il liquido sciropposo si rappiglia in massa cristallina, spesse volte subito col raffreddamento, alle volte soltanto dopo parecchie ore.

Di più facile esecuzione si mostra il metodo seguente: L' asparagina si scioglie a temperatura media in circa 50 parti di acqua. Sciolta a 70° in quattro parti di acqua, la soluzione si mantiene sovrasatura anche a 40-45°. Se ora si aggiunge la quantità equimolecolare di formaldeide al 40 %, niente più si depone col raffreddamento, ma lasciata la soluzione per più giorni nello essiccatore, essa si rappiglia in cristalli di sostanza quasi pura. Caso mai fosse necessario di ricristallizzarla, conviene parimente di evitare un troppo forte riscaldamento. Il composto si presenta in forma di squame e di mammeloni incolori. Disseccati nel vuoto essi sono la

Metilenasparagina

$$\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CH . N = CH_2 \text{ ossia } C_5H_7N_2O_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO . NH_2 \end{array}$$

Le analisi seguenti si riferiscono a due prime cristallizzazioni (I e II) e a due preparati ricristallizzati dalle acque madri (I^a^ e II^a^):

I. Gr. 0,2177 diedero 0,3306 CO_2 e 0,1164 H_2O.

I^a^. Gr. 0,2511 „ 0,3854 CO_2 e 0,1232 H_2O.

Gr. 0,1927 „ 30,3 ccm. di az. secco a 10°,6 e 766 mm. = corr. 29,4 ccm. = gr. 0,0368 N.

II. Gr. 0,2481 diedero 0,3809 CO_2 e 0,1232 H_2O.

II^a^. Gr. 0,2596 „ 0,3975 CO_2 e 0,1313 H_2O.

Questi valori analitici conducono al seguente confronto:

	calcolato	trovato			
		I.	I^a^.	II.	II^a^.
% C	41,67	41,42	41,80	41.83	41,75
H	5,56	5,94	5,45	5,66	5,62
N	19,44	—	19,10	—	—

La metilenasparagina è facilmente solubile nell'acqua calda, assai meno a freddo; ma essa può formare delle soluzioni soprasature molto resistenti. La soluzione acquosa è acida di reazione e di sapore. La funzione di acido monobasico fornisce nel tempo stesso la prova, che il metilene è entrato nella amina vicina al carbossile, così che questo può liberamente esercitare la sua funzione acida.

L'asparagina in polvere portata con una goccia di acqua sopra carta di tornasole sensibile, manifesta debole reazione acida. In soluzione acquosa essa richiede da 0,5 ad 1 ccm. di KOH/10 per la neutralizzazione, a seconda della concentrazione e della purezza. La metilenasparagina diede invece il seguente valore acidimetrico:

Gr. 0,2040 consumarono con ftaleina 14,28 cc. KOH/10 e per una milligr. molecola = 0,144.

calcolato 10 cc. trovato 10,08 cc.

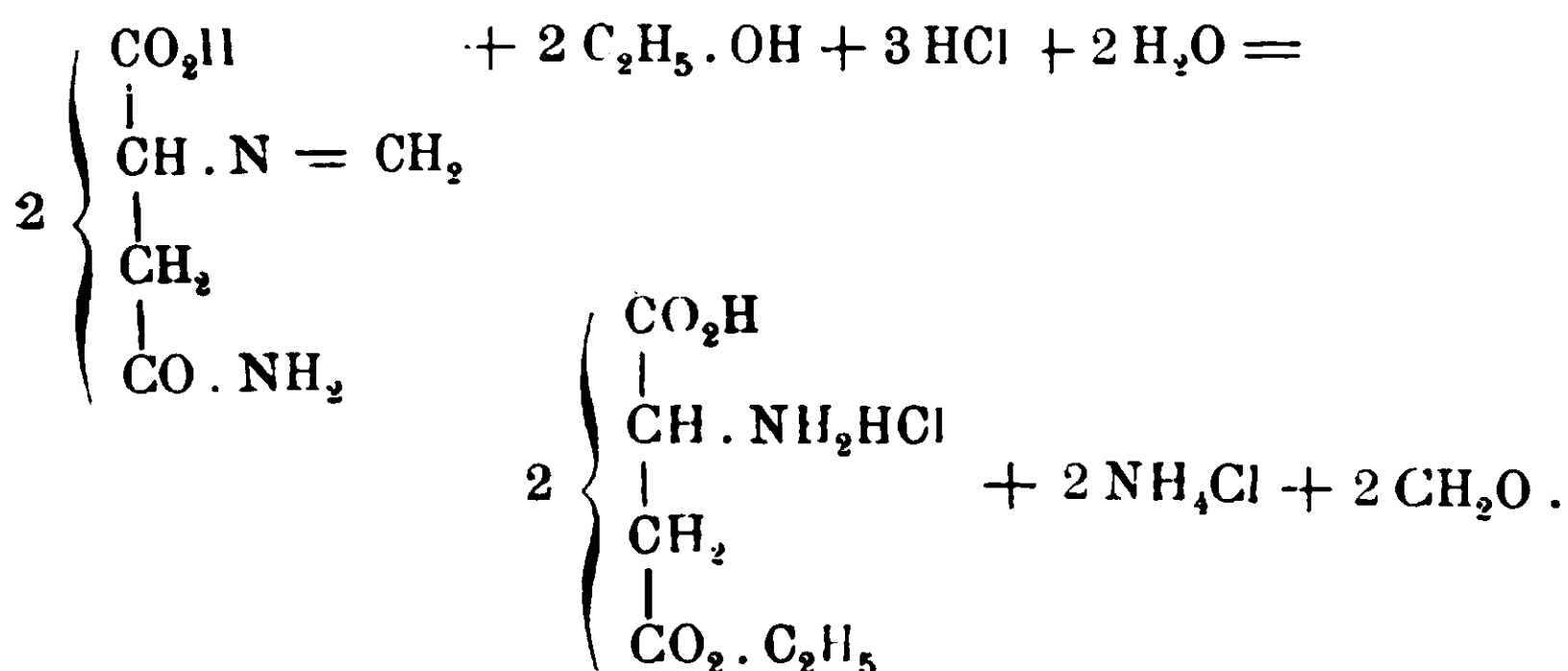
Con il tornasole il cambiamento di colore è poco distinto, come questo si osserva anche con altri acidi vegetali. — La solubilità a 14° è la seguente:

prep. I.	Gr. 2,2318	di soluz. diedero	gr. 0,0517 =	2,31 %.
„ II.	Gr. 2,3982	„ „ „	gr. 0,0588 =	2,45 „
			media =	2,38 „

Una parte di metilenasparagina si scioglie perciò a 14° in 41 parti di acqua. Essa è appena solubile nell'alcool.

Per tentarne l'eterificazione la si sciolse nello acido cloridrico alcoolico, facendo poi lentamente evaporare la soluzione su acido solforico e calce semispenta Il residuo cristallino, sciolto nell'etere acetico, abbandona sale ammoniaco e triossimetilene. Gli aghi incolori, purificati dall'etere acetico e quindi dall'alcool, erano il *cloridrato dell'aspartato monoetilico* e quasi nella quantità calcolata. La trasformazione ha luogo a seconda della equazione;

$$2\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\ |\\ CH.N=CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO.NH_2\end{array}\right. + 2\,C_2H_5.OH + 3\,HCl + 2\,H_2O =$$

$$2\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\ |\\ CH.NH_2HCl\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO_2.C_2H_5\end{array}\right. + 2\,NH_4Cl + 2\,CH_2O\,.$$

La metilenasparagina non dà più nessuna reazione biuretica. Con poco solfato ramico e potassa si ha una soluzione di colore azzurro puro. Il composto si comporta perciò come altri corpi del tipo della malonamide (in questo caso β aminopropionamide carbossilata) in cui doe idrogeni delle amidi si trovano simmetricamente od asimmetricamente sostituiti.

La soluzione acquosa concentrata di metilenasparagina, aggiunta di acetato ramico e di alcool, depone lentamente piccoli prismi di colore azzurro scuro, abbastanza solubili nell' acqua. Metilenasparagina può pure essere neutralizzata per mezzo di idrato ramico ancora umido (preparato coi metodi di Loewe o di Boettger). La saturazione completa col carbonato ramico precipitato non poteva essere raggiunta. Il sale ramico ha la composizione

$$(C_5H_7N_2O_3)_2Cu + 5\,H_2O.$$

Gr. 0,1998 disseccati a 100° perdettero gr. 0,0408 di acqua e diedero 0,0360 CuO = 0,0293 Cu.

	calcolato	trovato
% Cu	14,43	14,62
H_2O	20,48	20,42 .

La metilenasparagina subisce una più profonda alterazione, quando si fa bollire la sua soluzione acquosa non troppo allungata. Non si elimina che poca formaldeide, ma il liquido tramanda un odore che ricorda quello dell' estratto di carne. Nel riscaldameuto con

poca acqua in tubo chiuso a 100-110°, il liquido col raffreddamento si rappiglia in una massa gelatinosa, gialla, trasparente, che sembra essere un prodotto di condensazione polimolecolare. Questa trasformazione sarà studiata più ampiamente.

Potere rotatorio della metilenasparagina.

La metilenasparagina è fortemente sinistrogira. Per due preparati e per una lunghezza di 200 mm. furono trovati i seguenti valori:

	%	$d^{18°}$	α_D	$[\alpha]_D$
I.	2,077	1,008	— 2°	— 47°,76
II.	5,171	1,020	— 5°	— 47°,39 .

Il potere rotatorio molecolare è dunque circa nove volte quello dell'asparagina, per la quale $[\alpha]_D$ fu osservato in media = 5°,56. Come per l'asparagina, anche per il derivato metilenico la rotazione aumenta per aggiunta di alcali. La soluzione I, allungata di potassa nella proporzione molecolare:

$$C_5H_8N_2O_3 + KOH + 850,6\ H_2O$$

diede i seguenti valori riferiti al metilenasparaginato potassico:

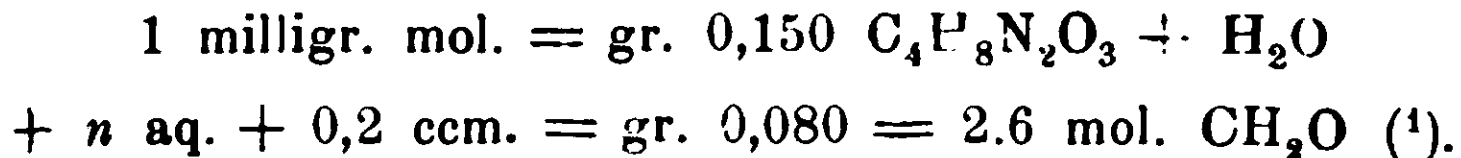
%	$d^{17°}$	α_D	$[\alpha]_D$
1,29	1,007	— 1°,80	— 69°,01 .

Per riprova della determinazione ottica della asparagina nelle sue soluzioni acquose, fu tentato di trasformarla per aggiunta di formaldeide, valutando poi il relativo aumento della rotazione, all'incirca come si usa nel metodo dell'inversione del saccarosio. Ma si trovò, che la trasformazione non è completa, nemmeno aggiungendo un eccesso di formaldeide, se le soluzioni sono troppo diluite. Per soluzioni che avrebbero dovuto rinchiudere dal 5,17 ai 5,48 % di metilenasparagina, soluzioni dunque confrontabili con la sopracitata soluzione II, la rotazione non fu trovata che di 4° a 4°,80. Questa rotazione si riferisce ad una mescolanza di aspa-

ragina e metilenasparagina e perciò il metodo non è applicabile a determinazioni quantitative.

Influenza della diluzione sulla formazione della metilenasparagina.

La soluzione II sopracitata con 5,17 % di sostanza richiedeva per la neutralizzazione *una* molecola di potassa normale. Una soluzione acquosa di asparagina, la quale, dopo aggiunta di formaldeide, avrebbe dovuto parimente rinchiudere il 5,17 % di metilenasparagina, si fece neutra col consumo di solo 0,95 mol. di potassa, in questo d'accordo anche colla minore rotazione osservata. Fatti di questo genere condussero al concetto di misurare acidimetricamente la quantità di metilenasparagina formata in soluzione acquosa, siccome soltanto questo composto agisce da acido monobasico, essendo quasi perfettamente neutra la soluzione acquosa allungata di asparagina. Come indicatore servì la fenolftaleina

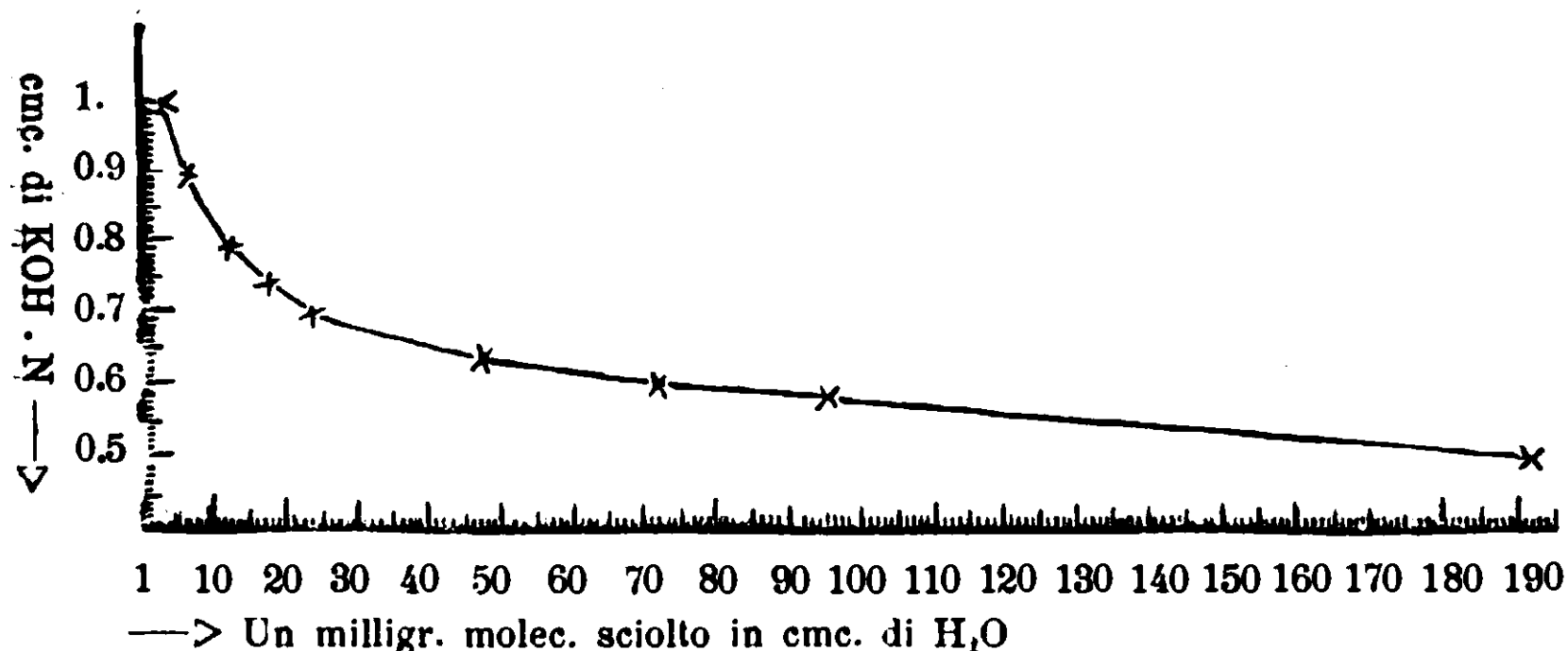
$$1 \text{ milligr. mol.} = \text{gr. } 0{,}150\ C_4H_8N_2O_3 + H_2O$$
$$+\ n \text{ aq.} + 0{,}2 \text{ ccm.} = \text{gr. } 0{,}080 = 2.6 \text{ mol. } CH_2O$$ (1).

Media di due serie bene concordanti:

	Quantità di acqua (n)		Potassa normale
ccm.	3 =	165 mol.	ccm. 1,0
	6		0,9
	12		0,8
	18 =	990 mol.	0,75
	24		0,7
	48		0,63
	72 =	3960 mol.	0,60
	96		0,58
	192 =	10560 mol.	0,50

(1) Ove non si trattò di preparazione di composti, ma di determinazioni acidimetriche, dunque nelle presenti valutazioni ed in altre simili, non si adoprò che formaldeide *neutralizzata*, che fu conservata in piccole conta-goccie. Un cent. cub. di formaldeide al 40 % richiedeva di solito 2 a 3 goccia di potassa decima. L'ulteriore acidificazione della formaldeide procede assai lentamente. È naturale che nelle prove ottiche l'aldeide *non* fu neutralizzata, essendo in questo caso manifesta l'influenza dell'alcali sulla rotazione.

Come si vede dal seguente tracciato:

<— N . KOH di cmc.
1.
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5

1 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190
—> Un milligr. molec. sciolto in cmc. di H_2O

il fenomeno procede con una regolarità tale, che il resultato potrebbe trovare una espressione esatta in una formula d'interpolazione a tre termini. Questi valori esprimono in quale proporzione l'aggiunta di acqua impedisce la formazione della metilenasparagina. Una volta formata essa conserva la sua funzione di acido monobasico anche in soluzioni più allungate. Aggiungendo un grande eccesso di formaldeide ad una soluzione di asparagina si può in certi limiti compensare l'influenza della maggiore quantità di acqua, ma in tali condizioni il fenomeno si complica in seguito alla formazione di dimetilenasparagina.

Sono appunto i fatti qui esposti che condussero al secondo metodo sopracitato di preparazione della metilenasparagina, in cui la formaldeide al 40 $^0/_0$ viene aggiunta ad una soluzione fortemente sovrasatura di asparagina. In tale caso l'influenza della quantità di acqua è ridotta ad un minimo e non si avverte nemmeno nella piccola quantità di acque madri. Di fatti la trasformazione in queste condizioni è quasi completa.

Il comportamento della metilenasparagina mette fuori di dubbio essere il metilene entrato nel gruppo aminico $(=CH.NH)_2)$ $(—CH.NH_2)$ dell'asparagina, ma il gruppo amidico $(—CO.NH_2)$, per quanto meno vicino al carbossile, non è senza influenza su di esso. Disamidato il gruppo amidico e trasformata l'asparagina in acido aspartico, i fenomeni qui esposti si presentano in tutt'altra forma. La sostituzione metilenica si fa meno completamente ed un acido metilenaspartico bibasico non può essere ottenuto in forma solida. Anche nella loro soluzione acquosa aggiunta di formaldeide, l'acido aspartico e l'asparagina si comportano differentemente. I resultati di queste ricerche, che si riferiscono anche ad altri aminoacidi e pure

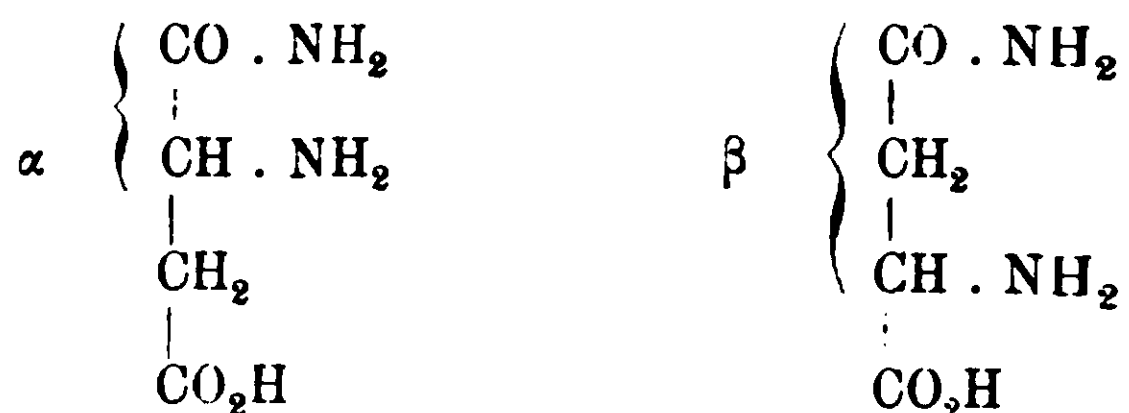
a quantità crescenti di formaldeide saranno pubblicati più tardi. Quanto all'azione della massa, essi daranno degli esempi ben comprovanti per le leggi generali già studiate in sistemi di composti a tre componenti.

Devo alla generosità dei miei colleghi G. Koerner a Milano, A. Piutti a Napoli e E. Schulze a Zurigo dei preparati di α asparagina, di varie metilasparagina e di glutamina, che mi resero possibile di confrontarli coll' asparagina quanto al loro portamento colla formaldeide e di sottoporre ad ulteriore prova le condizioni, già anteriormente da me stabilite, per la c. d. reazione biuretica.

α Asparagina (1).

La correlazione tra le asparagine α e β (ordinaria) si trova espressa nelle formule:

$$\alpha \left\{\begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ \vdots \\ CH\,.\,NH_2 \end{array}\right. \qquad \beta \left\{\begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\,.\,NH_2 \end{array}\right.$$

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ \vdots \\ CH\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\,.\,NH_2 \\ \vdots \\ CO_2H \end{array}$$

Si trovano qui riuniti in parentesi i gruppi NH_2 importanti per la reazione biuretica. In α questa parte del composto può essere riferita al tipo della ossamide (glicocollamide (2)), in β invece al tipo della malonamide (β aminopropionamide). Ora l'ossamide ed i suoi derivati monosostitoiti danno una reazione biuretica più intensa che non la malonamide ed i suoi derivati. Mentre che la β asparagina dà una reazione di colore violetto azzurrastro, l'asparagina α la dà di fatti di colore rosso cipolla, quasi come lo stesso biureto.

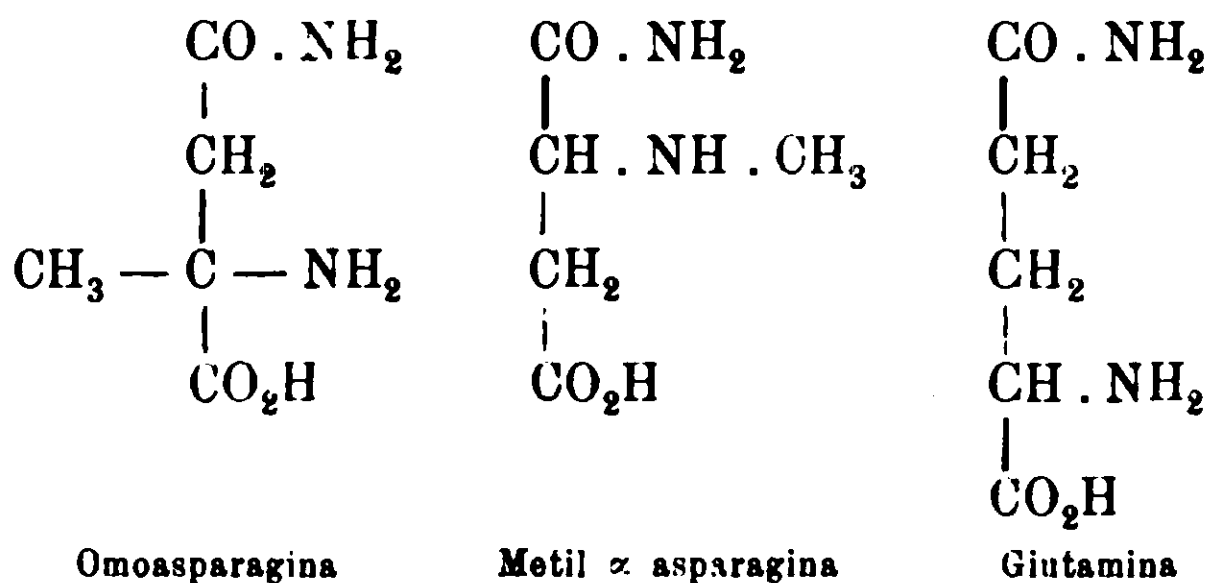
A seconda della sua costituzione, l'asparagina α, in cui il car-

(1) A. Piutti. Gazz. chim. it., 18, p. 463 (1888).

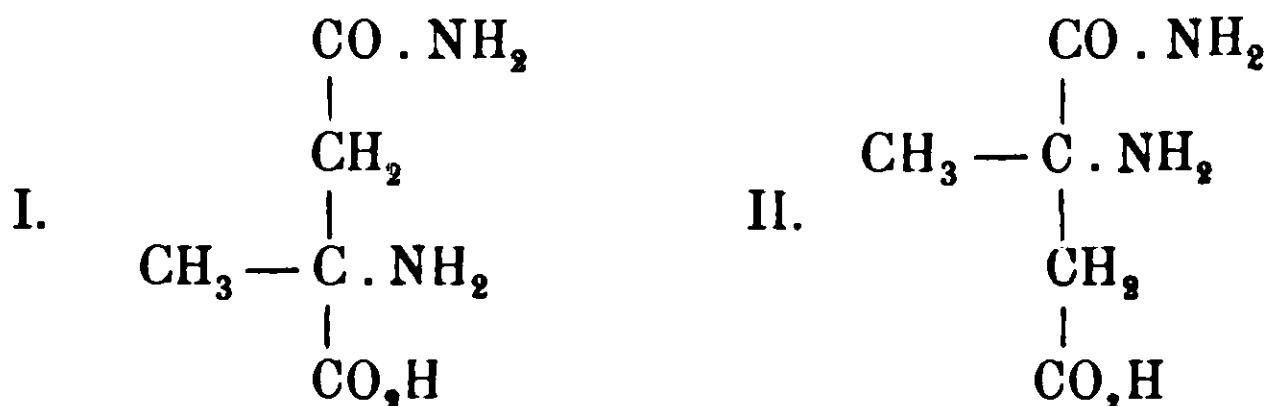
(2) In fatti ho trovato che la glicocollamide dà una reazione biuretica molto intensa.

bossile non è direttamente legato al gruppo aminico ($=CH.NH_2$), ($-CH.NH_2$), è di reazione acida marcata. Però il gruppo basico più distante ha tuttora una influenza sul carbossile. La soluzione acquosa piuttosto concentrata si fece neutra con 0,63 di mol. di potassa. Aggiunta formaldeide, l'influenza del gruppo aminico si mostrò indebolita a segno tale, che ora la neutralizzazione richiese ccm. 0,95 di potassa normale. In ogni caso percio la metilenasparagina α è un acido monobasico. Piutti non potè mettere a mia disposizione che assai poco del prezioso preparato, sufficiente a soli due saggi; ma l'influenza dell'amina sul carbossile, dipendente dalla differente distanza fra di loro, meriterebbe di essere studiata in modo più particolareggiato.

Si trovarono alla mia disposizione tre omologhi superiori $C_5H_{10}N_2O_3$ dell'asparagina, cioè:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3-C-NH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}
&
\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ | \\ CH.NH.CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}
&
\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}
\\
\text{Omoasparagina} & \text{Metil } \alpha \text{ asparagina} & \text{Glutamina}
\end{array}
$$

Omoasparagina.

Koerner e Menozzi [1] ottennero questo composto per azione dell' ammoniaca alcoolica sugli eteri degli acidi citraconico, mesaconico ed itaconico. Più tardi Piutti [2], facendo agire l' ammoniaca alcoolica sull'anidride citraconica, l'ottenne in più grande quantità e potè studiarlo più ampiamente. Devo a Piutti la prova sottoposta ai miei saggi. Delle due formule:

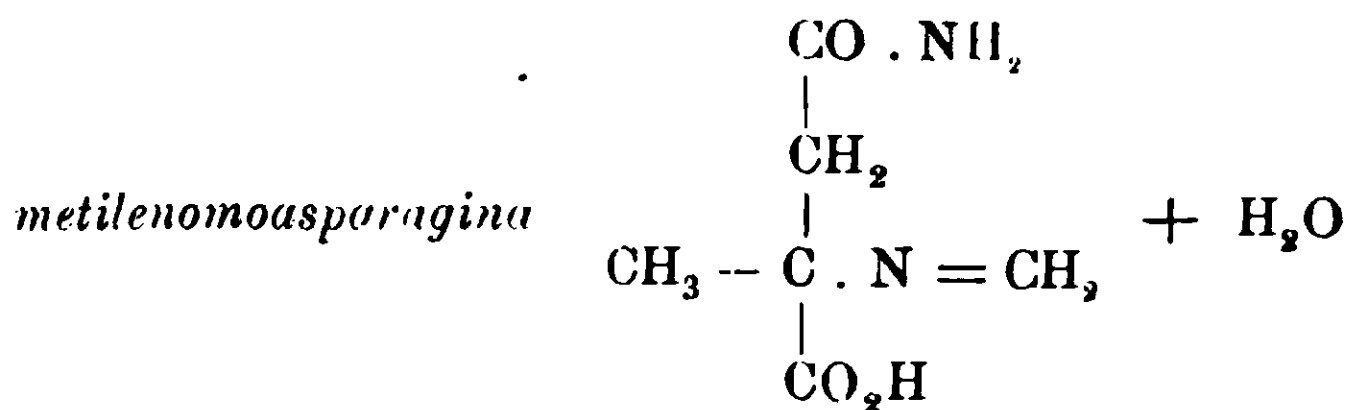
$$
\text{I.}\quad \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3-C.NH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}
\qquad\qquad
\text{II.}\quad \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ CH_3-C.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}
$$

(1) Koerner e Menozzi. Lincei, II, 2, 368 (1893).

(2) A. Piutti. Gazz. chim. it. 28, II, p. 147 (1898).

Koerner e Menozzi preferiscono la II, mentre che Piutti, senza volere decidere la questione, propende piuttosto per la I, la quale si adatta meglio anche ai miei saggi. Il composto è di acidità assai debole come l'asparagina β. A seconda di II esso dovrebbe essere fortemente acido, come l'asparagina α. La reazione biuretica è violetta azzurrastro come la dà l'asparagina β, corrispondente alla formula I. A seconda di II essa dovrebbe essere di colore violetto rosso.

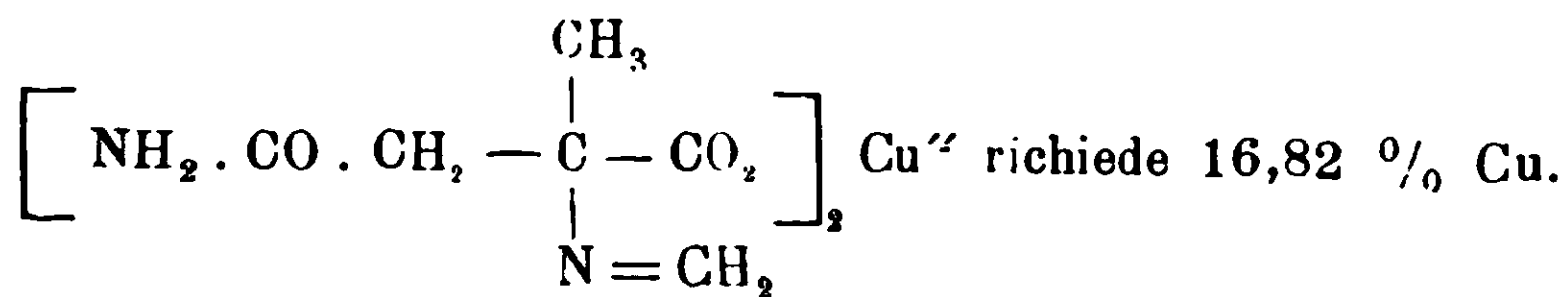
La separazione delle due funzioni aminica ed acida per mezzo della formaldeide può essere facilmente raggiunta come nella β asparagina. Per ogni milligr. molecola = gr. 0,150 (anidro) furono in media ottenuti gr. 0,1317 di derivato metilenico = 121,2 %. Per aggiunta di 1 mol. CH_2O e formazione di

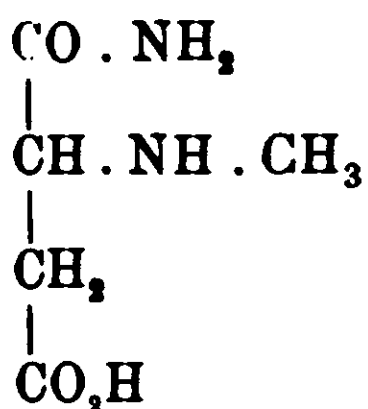
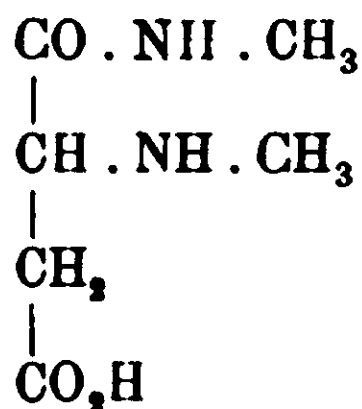
metilenomoasparagina

$$\begin{array}{c} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3-C\,.\,N=CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} + H_2O$$

si dovrebbe ottenere il 120,55 %.

Il derivato metilenico è un composto cristallino, incoloro, facilmente solubile nell'acqua, appena nell'alcool. Colla fenolftaleina come indicatore esso richiede una molecola di potassa per la neutralizzazione e si comporta perciò come acido monobasico. La soluzione acquosa alquanto concentrata, saturata di idrato ramico ancora umido, dà un liquido di colore azzurro scuro. Nello essiccatore abbandona aghi splendenti di un sale di rame idratato. Nel vuoto gli aghi perdono l'acqua ed il lustro, ma riprendono l'acqua all'aria umida.

Gr. 0,1146 davano 0,0242 CuO = 0,0193 Cu = 16,84 %.

$$\left[NH_2\,.\,CO\,.\,CH_2-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ N=CH_2 \end{array}-CO_2 \right]_2 Cu'' \text{ richiede } 16{,}82\ \%\ Cu.$$

Corrispondente alla teoria, la metilenomoasparagina non dà più nessuna reazione biuretica.

Metil- e dimetil-α asparagina

$CO.NH_2$	$CO.NH.CH_3$
|	|
$CH.NH.CH_3$	$CH.NH.CH_3$
|	|
CH_2	CH_2
|	|
CO_2H	CO_2H
Acido metilamino-succinammico.	Acido metilamino-metilosuccinammico.

Koerner e Menozzi. Gazz. chim. it., 19, p. 422 (1889).

Quanto alla reazione biuretica questi due composti devono essere riferiti al tipo dell'ossamide ed essi mostrano di fatti il portamento corrispondente.

Il composto monometilico, come la metilossamide ([1]), dà la reazione colore violetto rosso; il dimetilico, come la dimetilossamide, non dà più *nessuna* reazione biuretica. Aggiungendo formaldeide alla metil α asparagina, di maniera che altro idrogeno viene sostituito nei gruppi azotati, il composto perde la capacità per la reazione biuretica, come nel caso della metilenasparagina.

Come indica la costituzione, la metil α asparagina è un acido monobasico. Per la salificazione essa richiede una molecola di potassa, anche senza aggiunta di formaldeide.

L'entrata del secondo metile, per quanto più distante dal carbossile, influisce nondimeno sulle proprietà di questo. La funzione acida si mostra assai indebolita. Per la sua manifestazlone ci vuole l'aggiunta di formaldeide e si osserva qui anche una funzione del tempo. Il preparato esaminato si comporta in modo abbastanza singolare.

Una milligr. molecola sciolta in pochissima acqua richiede, colla fenolftaleina, 0,2 mol. di potassa per la neutralizzazione. L'aggiunta di formaldeide rende la soluzione di nuovo fortemente acida; altre 0,6 di mol. di potassa possono essere aggiunte subito ed ancora 0,2 mol. nel corso di un'ora, così che in fine una molecola di potassa si trova consumata.

La soluzione invece di una milligr. molecola in 24 ccm. = 1320

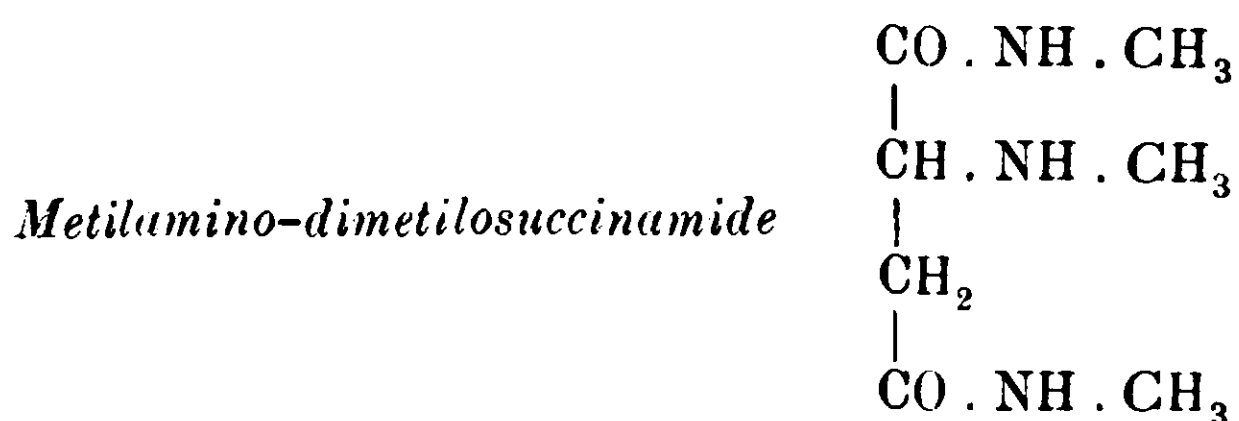
([1]) Più vicina staiebbe la sarcosinamide. Intanto ho potuto stabilire, che anche questa dà una intensa reazione biuretica.

mol. di acqua ha reazione *neutra* e si fa acida soltanto per mezzo di 0,2 ccm. di formaldeide. La completa salificazione richiede uno spazio maggiore di tempo. Subito può essere aggiunta 0,6 mol. di potassa e soltanto nel corso del giorno si consuma il resto di 0,4 mol. Per mezzo di sperimenti fatti con soluzioni di formaldeide della medesima concentrazione e nelle stesse condizioni fu provato, che il successivo consumo di alcali non era in questo caso dovuto ad una successiva acidificazione dell'aldeide.

La separazione delle funzioni aminica ed acida nella medesima molecola per mezzo della formaldeide richiede un certo tempo, che di solito è brevissimo. Ma si vede che in qualche caso l'atto meccanico richiede anche un tempo maggiore e che una nuova separazione ha luogo soltanto a misura che l'acido formato precedentemente è consumato ed eliminato per salificazione. Il processo è perfettamente paragonabile alla formazione, alle volte molto rapida, altre volte molto lenta, dei precipitati.

Indebolita la funzione acida della asparagina α per mezzo dell' entrata di due metili, l'amidazione del carbossile per mezzo di un terzo residuo di metilamina, conduce addirittura ad un composto di reazione *alcalina*, quale è la

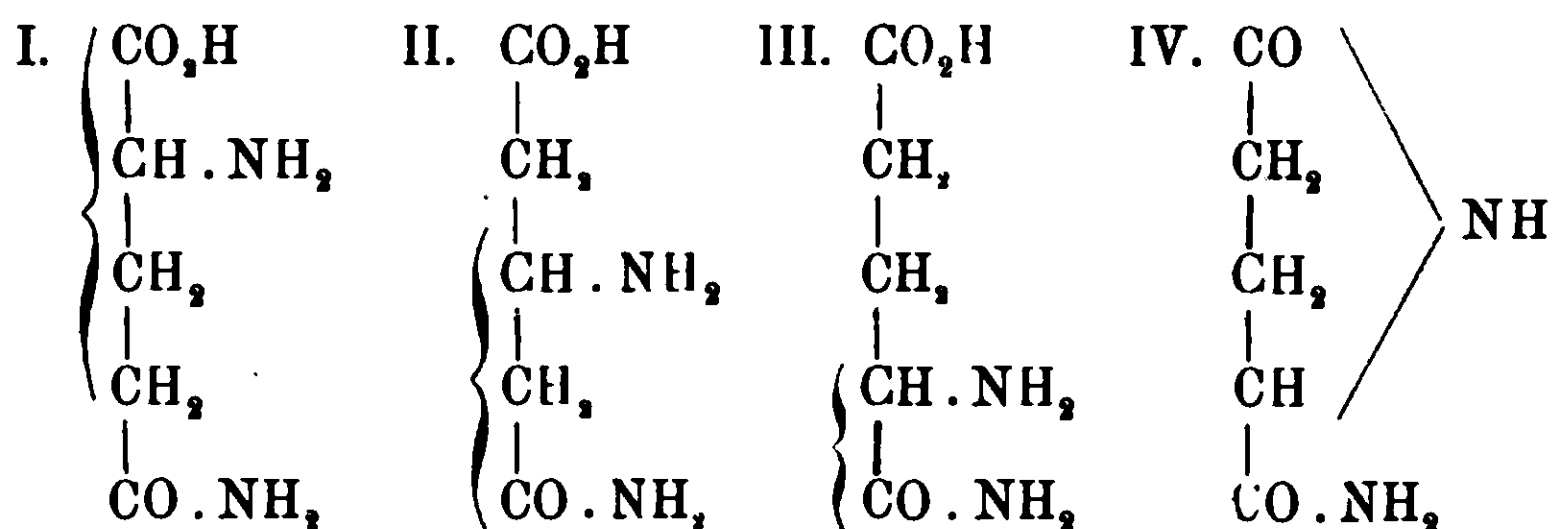
Metilamino-dimetilosuccinamide

$$\begin{array}{l} CO.NH.CH_3 \\ | \\ CH.NH.CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.NH.CH_3 \end{array}$$

preparata anch'essa da Koerner e Menozzi (l. c.). L'alcalinità è debole e basta l'aggiunta di poca formaldeide, perchè la reazione si renda neutra. La reazione alcalina del composto risiede senza dubbio principalmente nel gruppo $\left(\overset{|}{\underset{|}{HC}}-NH.CH_3\right)$ ed il metilene negativo probabilmente non entra che in questo gruppo, riunendo forse due molecole del composto. La piccola quantità, che devo a Koerner, non mi ha permesso di preparare il composto allo stato solido.

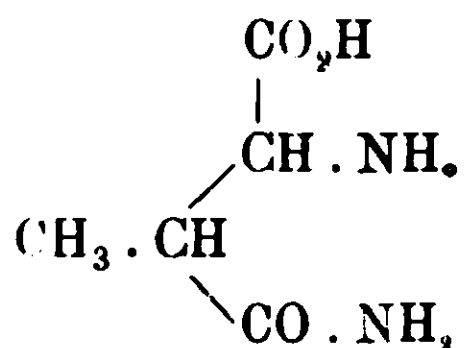
Glutamina.

Tre formule furono proposte per la glutamina; le metto qui in-

sieme alla formula della piroglutamide (¹), che se ne forma per disidratazione:

```
I. ⎧CO₂H         II. CO₂H        III. CO₂H        IV. CO   \
   ⎪ |                |               |                |      \
   ⎪CH.NH₂           CH₂             CH₂              CH₂      \
   ⎨ |                |               |                |       NH
   ⎪CH₂            ⎧CH.NH₂           CH₂              CH₂      /
   ⎪ |             ⎪ |                |                |      /
   ⎩CH₂            ⎨CH₂            ⎧CH.NH₂            CH     /
    |              ⎪ |             ⎨ |                 |
    CO.NH₂         ⎩CO.NH₂         ⎩CO.NH₂            CO.NH₂
```

La piroglutamide (IV) non potrebbe formarsi che da I e III e fra queste due potrebbe essere deciso per mezzo della reazione cupropotassica. La III (tipo ossamide, come accennato colla parentesi) dovrebbe dare la reazione violetta rossa, la II (tipo malonamide) violetta azzurro, e la I, come la succinamide o la γ aminobutiramide, non dovrebbe dare nessuna reazione biuretica, essendo i due gruppi azotati legati a due differenti atomi di carbonio. Di fatti la formula I della glutamina trova appoggio nel fatto, che con poco solfato ramico e potassa, si ha una soluzione francamente azzurra. Da me a ciò invitato, anche il prof. E. Schulze, al quale devo la glutamina, volle confermare quel comportamento.

Essendosi la mia teoria intorno alla reazione biuretica confermata in tanti mai casi dalla stessa teoria previsti, si può con una qualche certezza predire, che la reazione si avrà con una glutamina della costituzione

```
                CO₂H
                 |
                ,CH.NH₂
               /
        CH₃.CH
               \
                `CO.NH₂
```

che sta alla glutamina normale, come l'isosuccinamide sta alla succinamide, correlazione questa, la quale, insieme a qualchedun'altra simile, mi porgeva appunto la chiave nell'erigere la mia teoria più generale della reazione biuretica (²).

A seconda della sua funzione e della sua costituzione, la gluta-

(¹) Menozzi ed Appiani. Gazz. chim. it., 24, p. 370 (1894).

(²) Confr. Gazz. chim. it., 28, p. 18 (1898).

mina è dunque il vero omologo della β asparagina. Nelle sue soluzioni acquose più concentrate, la glutamina è di acidità un poco più forte. La β asparagina è neutra già con ccm. 0,05 — 0,1 di potassa normale, mentre che la glutamina ne richiede 0,1 — 0,15. Ma coll' aggiunta di ccm. 0,2 di formaldeide la separazione delle due funzioni ha luogo nettamente, e la metilenglutamina, come acido monobasico, richiede 1 mol. di potassa per la neutralizzazione.

La metilenglutamina si presenta come massa cristallina, incolora e facilmente solubile nell' acqua. Decompone i carbonati o forma coll'idrato ramico un composto del solito colore azzurro scuro, parimente molto solubile nell'acqua. Anche qui devo contentarmi di avere potuto costatare soltanto il carattere generale del composto.

Il metodo di separare, negli aminoacidi ed in composti di funzione analoga, le due funzioni per mezzo di formaldeide è stato applicato, con la collaborazione del dott. A. Cioci, anche alla glicocolla, all'alanina, alla leucina, alla tanzina, alia tirosina ed all'acido aspartico. Fu presa in considerazione anche l'influenza delle quantità crescenti di acqua e di formaldeide. Queste ricerche hanno condotto ad un metodo di esame di acidi amidati, che può trovare applicazione anche nelle ricerche su composti analoghi di costituzione tuttora sconosciuta. Sono più particolarmente alcune sostanze albuminoidi, che hanno forniti resultati non privi di un certo interesse. Questi resultati confermano altri già raggiunti nei miei studi intorno alla reazione biuretica e alla disamidazione di questi corpi e, nel loro insieme, potrebbero benissimo fornire un altro minimissimo contributo ad una ventura discussione sulla costituzione di questi composti. I dati raggiunti saranno pubblicati dopo essere stati dell'altro completati.

Terminando mi è grato di potere porgere i miei ringraziamenti ai colleghi G. Koerner a Milano, A. Piutti a Napoli ed E. Schulze a Zurigo per i preziosi preparati favoritimi, come pure al dott. A. Cioci per la zelante collaborazione che ha voluto prestarmi nelle numerose valutazioni volumetriche, contenute nella presente memoria.

Firenze. Istituto di studi superiori.

Sulla trasformazione della caffeina in 3-metilxantina nell'organismo animale;

nota di MANFREDI ALBANESE.

(*Giunta l'8 agosto 1899*).

Benchè io pel primo, or sono alcuni anni, abbia notato che una gran parte della caffeina somministrata al cane passa nell'urina allo stato di monometilxantina [1], il maggior numero degli sperimentatori, che si sono occupati in seguito della ricerca delle basi xantiniche nell'urina, hanno completamente trascurato il resultato delle mie ricerche, citando soltanto quelle di Bondzyński e Gottlieb [2] pubblicate dopo le mie.

Bondzyński e Gottlieb, precipitando con argento l'urina di cani e specialmente di conigli trattati con dosi quotidiane di teobromina, ne isolarono una base che, all'analisi elementare, diede le cifre di una monometilxantina, e che essi ulteriormente [3] caratterizzarono come *eteroxantina*, per la proprietà che aveva di formare un sale di sodio insolubile, e di fornire sarcosina pel riscaldamento in tubo chiuso a 190°-200° con acido solforico.

Io avevo specialmente somministrato caffeina, e ottenni, dall'urina del cane, una monometilxantina, che, non essendo ancora note le ricerche di E. Fischer sulle mônometilxantine isomere, ritenni senz'altro identica all'eteroxantina di Salomon. Nell'urina dei conigli, in seguito alla somministrazione di caffeina, io non trovai monometilxantina, ma specialmente xantina. Io stesso durante tre giorni presi giornalmente 0,7 gr. di caffeina, e isolai dalla mia urina 0,2 gr. di una sostanza, che, dal contenuto in azoto (30,0 %), è da considerare come una dimetilxantina.

Gli studii recenti di E. Fischer [4] sul gruppo della purina, e

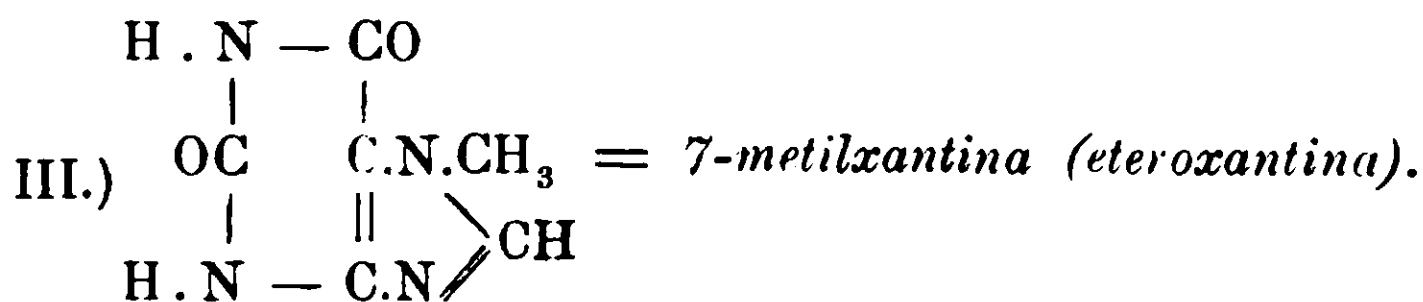
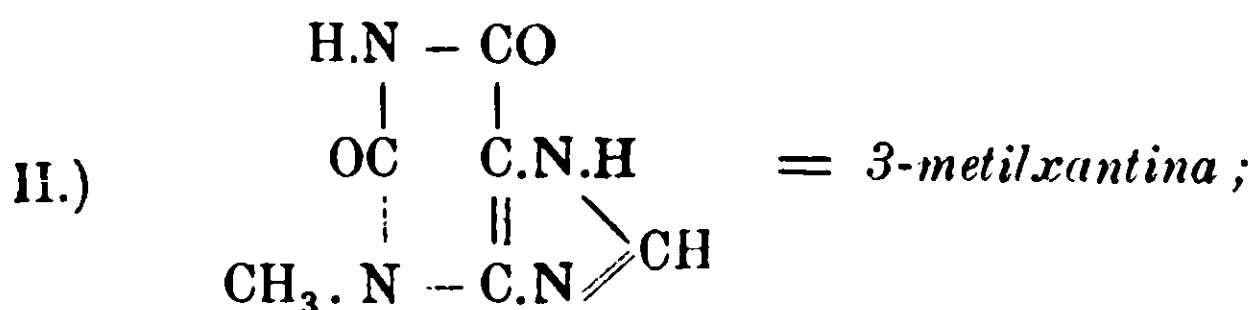
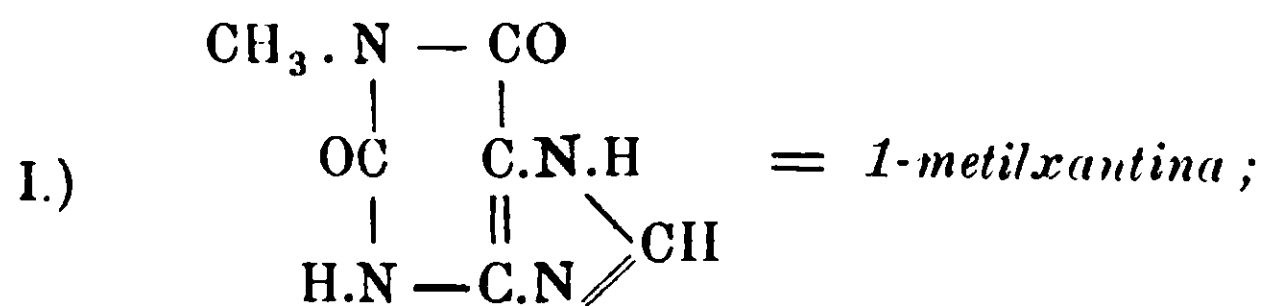
(1) Albanese — Arch. di Farmacol. e Terap., v. III, fasc. V, 1° Maggio 1895. — Arch. f. exp. Path. u. Pharm. XXXV, pag. 449, Juni 1895 — Gazz. Chim. ital., anno 1895.

(2) Bondzyński n. Gottlieb — Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXVIII, p. 1113, seduta del 13 Maggio 1895. — Arch. f. exp. Path. u. Pharm. XXXVI, pag. 45, August 1895.

(3) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. Bd. XXXVII, p. 385, Juni 1896.

(4) E. Fischer — Synthesen in der Puringruppe — Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXXIII, pag. 435, März 1899.

l' ultimo lavoro di Krüger e Salomon (1) sulle basi alloxuriche dell' urina normale, nonchè il fatto da me notato che la monometilxantina proveniente dalla caffeina non mostrava alcuna tendenza a fornire un composto sodico difficilmente solubile, lasciavano però adito al dubbio se si trattasse realmente in questo caso di eteroxantina, o piuttosto di un' altra monometilxantina isomera. Infatti, secondo lo schema di Fischer sono possibili tre monometilxantine, cioè:

```
         CH3 . N — CO
               |    |
I.)           OC   C.N.H           = 1-metilxantina ;
               |   ||  \
              H.N —C.N//CH

              H.N - CO
               |    |
II.)          OC   C.N.H           = 3-metilxantina ;
               |   ||  \
         CH3 . N - C.N//CH

         H . N — CO
             |    |
III.)       OC   C.N.CH3   = 7-metilxantina (eteroxantina).
             |   ||  \
         H . N — C.N//CH
```

Per schiarire tale questione mi procurai nuove quantità di monometilxantina somministrando giornalmente per la bocca 1-2 gr. di caffeina a un grosso cane. L' urina fu trattata nel modo già descritto (2), cioè: raccolta e mescolata con latte di calce, filtrata, e il filtrato, lievemente acidificato con acido acetico, precipitato a caldo con acetato neutro di rame. Il precipitato raccolto sul filtro e ben lavato, venne sospeso in acqua e decomposto con idrogeno solforato. Il precipitato dell' H_2S fu ripetutamente estratto con acqua bollente, finchè una porzione del liquido filtrato, svaporata

(1) Krüger und Salomon — Die Alloxurbasen des Harnes — Zeitsch. f. physiol. Chemie XXIV, p. 364, e XXVI, p. 350, 1898-99.

(2) Gazzetta Chimica Italiana, anno 1895. — Arch. f. exp. Path. u. Pharm. vol. XXXV, pag. 449.

a fuoco libero con acido cloridrico e una traccia di clorato potassico, non dava più alcun residuo colorato in rosso in atmosfera di ammoniaca; e l' estratto fu concentrato a bagno maria finchè si cominciava a notare già a caldo, la separazione della metilxantina impura. Si lasciò quindi raffreddare il liquido così concentrato, e la massa bruna separatasi pel raffreddamento fu raccolta sul filtro, lavata, sciolta in acqua bollente, decolorata con carbone animale, e ricristallizzata parecchie volte dall'acqua calda.

La massa bianca cristallina così ottenuta, che dall' analisi elementare era da considerarsi come monometilxantina pura, presentava i seguenti caratteri e reazioni:

1.) Cristallizza dall' acqua bollente col raffreddamento in aghi o in piccoli prismi, che essiccati hanno l' aspetto di una massa bianca setacea splendente.

2.) Piuttosto facilmente solubile in acqua bollente (1 parte di sostanza si scioglie in circa 200 parti di acqua), è poco solubile in acqua fredda (1 parte di sostanza si scioglie in 1110 parti di acqua a 18°), è quasi insolubile in alcool assoluto freddo, in etere e in cloroformio.

3.) Solubilissima in ammoniaca, specialmente a caldo, si deposita di nuovo svaporando l'ammoniaca.

4.) Solubilissima negli alcali fissi diluiti, dalle sue soluzioni, anche concentratissime, non si deposita col raffreddamento alcun sale di sodio o di potassio. La sostanza si deposita subito dalle sue soluzioni alcaline per la neutralizzazione anche con CO_2.

5.) La soluzione ammoniacale dà, con nitrato d' argento, un precipitato bianco gelatinoso, facilmente solubile in acido nitrico caldo, e in un forte eccesso di ammoniaca. Dalla soluzione nitrica calda del precipitato prodotto dal nitrato d' argento, col raffreddamento si deposita un precipitato formato di aghi e di prismi, che si ridiscioglie a caldo.

6.) Aggiungendo cloruro di bario alla soluzione ammoniacale, si forma lentamente un precipitato bianco, abbondante, costituito da piccolissimi aghi, il quale è molto difficilmente solubile anche in acqua calda. All' ebollizione 1 p. del sale di bario secco si scioglie iu 516 p. d' acqua, a 18° 862 parti di acqua ne sciolgono 1 parte.

7.) L'acido nitrico (p. sp.: 1,6) scioglie a caldo la sostanza piuttosto facilmente, e col raffreddamento si deposita il nitrato allo stato di cristalli grossi parecchi millimetri, apparentemente in forma di prismi e di tavole rombiche.

8.) Piuttosto difficilmente solubile in acido cloridrico, col raffreddamento della soluzione fortemente acida (HCl), si deposita il cloridrato sotto forma di finissimi aghi.

9.) L'acetato basico di piombo dà, specialmente in presenza anche di tracce di ammoniaca, un precipitato bianco abbondante. L'acetato neutro di piombo non dà invece alcun precipitato.

10.) L'acetato neutro di rame dà, riscaldando moderatamente un abbondante precipitato fioccoso, bianco-sporco.

11.) Con acido fosfowolframico e con acido fosfomolibdico dà precipitati bianchi abbondanti.

12.) Il nitrato mercurico e il cloruro mercuroso dànno precipitati bianchi.

13.) Il cloruro mercurico dà un intorbidamento, che, col riposo (24 ore), si trasforma in un precipitato bianco, amorfo, poco abbondante.

14.) L'acido picrico non dà alcun precipitato.

15.) Svaporata a fuoco libero a secco, in presenza di acido cloridrico e di una traccia di clorato potassico, la sostanza lascia un residuo colorato in rosso, che, in atmosfera di ammoniaca, diviene più intensamente purpureo, e, per l'aggiunta di una goccia di soluzione di idrato sodico o potassico, passa al violetto. In modo analogo agiscono l'acqua di bromo e di cloro. Svaporando con acido nitrico, rimane un residuo giallo paglia che, in atmosfera di ammoniaca, diviene un po' più intenso, e, con soluzione di potassa caustica, assume un colorito arancio, che aumenta pe riscaldamento.

A rendere più evidenti i caratteri differenziali della monometilxantina estratta dall'urina del cane caffeinizzato e delle altre monometilxantine isomere, basta gettare uno sguardo al seguente quadro comparativo delle proprietà e delle reazioni caratteristiche: 1°. della monometilxantina formatasi dalla caffeina nell'organismo; 2°. della 3-metilxantina ottenuta sinteticamente da E. Fischer e

Ach (1); 3°. della 7-metilxantina o eteroxantina isolata da Salomon (2) nell' urina normale; e finalmente 4°. della 1-metilxantina di Krüger e Salomon (3): L' eteroxantina e la 3-metilxantina, necessarie al confronto diretto, provenivano dalla casa " Boehringer und Söhne " in Waldhof.

(1) E. Fischer und Ach — Weitere Synthesen von Xanthinderivaten aus methylirten Harnsäuren — Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXXI, p. 1980 e 1986. Juli 1898.

(2) Salomon — Untersuchungen über die Xanthinkörper des Harns — Zeitschr. f. physiol. Chemie. XI, p. 410 e 412; 1887 — Ueber Paraxanthin und Heteroxantin. Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVIII, p. 3406; 1885. — Weitere Untersuchungen über die Xanthinkörper des Harns — Zeitschr. f. physiol. Chemie XVIII, p. 207, 1894.

(3) Krüger und Salomon — Dio Alloxnrbasen des Harnes — Zeitsch. f. physiol. Chemie XXIV, p. 364; e XXVI p. 350. 1898-99.

Monometilxantina proveniente dalla trasformazione della caffeina nell'organismo	3-metilxantina sintetica di E. Fischer e Ach	7-metilxantina (eteroxantina) di Salomon e di Bondzyński e Gottlieb.	1-metilxantina di Krüger e Salomon
1.) Si deposita, dalla soluzione calda, sotto forma di aghi cristallini bianchissimi di splendore setaceo.	1.) Cristallizza dall'acqua boll. in fini aghi splend., o, se in quantità maggiori, in picc. prismi terminati obbliquam.	1.) Dall'acqua calda cristallizza parte in fasci e in crosticine, parte in pallottole striate radialmente.	1.) Si ottiene dalla soluzione acqu. allo stato di polv. cristall. incol. non splend.° (al microsc.°: rosette uniformi).
2.) Piuttosto solubile in acqua bollente (1 p. in 200 p. di acqua) la sostanza è difficilmente solubile in acqua fredda (1 p. in 1110 p. di acqua a 18°), e in alcool assoluto freddo, etere e cloroformio qnasi insolubile.	2.) Difficilmente solubile in acqua fredda, all'ebollizione 1 p. di sostanza si scioglie in 350 p. di acqua. Anche più difficilmente la sciolgono il cloroformio e l'etere acetico.	2.) 1 gr. si scioglie in 1592 cc. di acqua a 18°; 1 gr. in 109-142 cc. di acqua all'ebollizione; 1 gr. in 7575 cc. di alcool assoluto a 17°, e in 2250 all'ebolliz. Insolubile allo stato puro in cloroformio.	2.) La 1-metilxantina è difficilmente solubile in acqua fredda.
3.) Facilmente solubile in alcali diluiti, non dà con NaOH alcun sale difficilmente solubile.	3.) Facilmente solubile negli alcali diluiti, non dà alcun composto difficilmente solubile con NaOH.	3.) Solnbile a caldo in alcali diluiti, dà con NaOH col raffreddamento nn composto difficilmente solubile, cristallizzato in grandi tavole.	3.) Facilmente solubile in alcali diluiti. Non dà alcun composto difficilmente solubile con NaOH.
4.) La soluzione ammoniacale dà per l'aggiunta di cloruro di bario un composto di bario di cui 1 p. si scioglie in 516 p. di acqua all'eboll. e in 862 p. a 18°. Aggiungendo 1 gr. di idrato di bario a 0,2 g. di sostanza in 50 cc. di acqua si deposita subito a caldo il sale di bario insolubile.	4.) L'aggiunta di cloruro di bario alla soluz. ammoniacale dà un precipitato difficilissimamente solubile anche a caldo (Fischer, Krüger e Salomou) 1 p. del sale di bario si scioglie in 480 p. di acqua all'ebollizione, e in 750 p. di acqua a 18° (Albanese).	4.) La soluzione alcalina della sostanza si rapprende, per l'aggiunta di cloruro di bario, in una massa gelatinosa solubile iu acqua calda; da qnesta solnz. si depositano dei cristalli del sale di bario riuniti in pallottole e rosette. (Bondzyński e Gottlieb).	4.) Il suo sale di bario è solubilissimo in acqua. « Da una soluzione di 0,2 gr. di 1-metilxantina e 1 gr. di idrato di bario in 50 cc. di acqua non si deposita alcun composto di bario, anche dopo parecchi giorni di riposo ». (Krüger e Salomon).

Dallo studio delle reazioni e delle proprietà della mouometil-xantina estratta dall' urina del cane caffeinizzato, e specialmente dal confronto con quelle delle altre monometilxantine, sembra risultare indubbiamente la sua identità colla 3-metilxantina sintetica di Fischer e Ach.

in tal senso parlano specialmente la grande solubilità del sale di sodio (quindi esclusa l' eteroxantina), l' insolubilità del composto di bario (quindi esclusa la 1-metilxantina), nonchè la forma cristallina del nitrato, e il sale doppio di argento. Anche farmacologicamente si distingue la 3-metilxantina dall'eteroxantina, avendo quella un' azione diuretica notevolmente più spiccata di questa.

Degno di attenzione è il fatto che, mentre la teobromina, nel suo passaggio attraverso l' organismo, viene trasformata in 7-metilxantina (Bondzynski e Gottlieb), colla perdita del metile in posizione *3*; questo stesso metile è invece nella caffeina quello che si mostra più resistente, staccandosene i metili in posizione *1-7*. Bisogna però notare che Bondzynski e Gottlieb ([1]) intrapresero le loro ricerche essenzialmente sui conigli, e che, come ho rammentato più sopra, il cane, il coniglio e l' uomo formano dalla caffeina prodotti diversi ([2]), cioè il cane 3-metilxantina, il coniglio specialmente xantina, e l' uomo una dimetilxantina che, per analogia, deve essere considerata come 1-3-metixantina (*teofillina*), è quindi da attendersi che anche la teobromina si comporti diversamente nei diversi organismi.

Ad ogni modo la formazione di 3-metilxantina dalla caffeina nell' organismo del cane, e le differenti trasformazioni che caffeina e teobromina subiscono in condizioni differenti, sono una prova di più in favore dell' ipotesi che, per lo meno la maggior parte dei derivati della xantina che si trovano nell' urina normale, provengano dalle basi xantiniche (per lo più metilate) introdotte coi cibi nell' organismo (caffeina, teobromina, ecc.).

Strasburgo. Laboratorio di Farmacologia. Luglio 1899.

([1]) Loco citato.

([2]) Albanese, loc. cit.

Sopra un alcaloide contenuto nella corteccia del melagrano;

nota di A. PICCININI

(Giunta il 9 settembre 1899)

Nella preparazione della metilgranatonina (pseudo pelletierina), che tra gli alcaloidi scoperti dal Tanret nella radice del melagrano, è senza dubbio il più importante e il meglio studiato, si ottiene sempre come residuo dell'etere petrolico che serve alla cristallizzazione, una materia oleosa, costituita da una miscela di pseudopelletierina con altri alcaloidi e con sostanze di natura indifferente. Avendo raccolto una certa quantità di questo materiale sciropposo, lo sottoposi ad un accurato esame, onde vedere se vi fosse contenuto qualcuno degli alcaloidi che già separò il Tanret dalla corteccia della radice fresca di melogranato.

Il metodo di separazione che descriverò più avanti, mi ha condotto infatti all'isolamento di un alcaloide liquido, che per la composizione e per lo stato fisico coincide colla *metilpelletierina* del Tanret ([1]), ma se ne scosta notevolmente pel fatto che è miscibile in qualsiasi rapporto coll'acqua, mentre la base del Tanret non si scioglie nell'acqua a 12°, che nel rapporto di 1 a 25.

Le analisi eseguite sia sull'alcaloide libero, sia sui suoi sali e derivati, conducono tutte concordemente ad attribuirgli la composizione corrispondente alla formola

$$C_9H_{17}ON.$$

Nello scopo di scindere in elementi più semplici la formola bruta ora citata, ho cercato di stabilire se la base in questione contenesse qualche residuo alcoolico legato all'azoto. Una determinazione eseguita col metodo di Herzig, ha dimostrato che all'azoto è legato un gruppo metilico, cosicchè la formola precedente può scriversi più semplicemente

$$C_8H_{15}ON.CH_3$$

([1]) Comp. rend. 90, pag. 694.

Per di più ho constatato che *l' acido nitroso* non reagisce sensibilmente sulla base, neppure a caldo, cosicchè essa può ricuperarsi intatta per alcalizzazione dell' ambiente acido in cui si opera.

L' ossigeno contenuto nell' alcaloide ha funziono chetonica; ciò è dimostrato dal fatto che la base può dare un *semicarbazone* cristallino e reagisce pure coll' idrossilamina, dando *un'ossima* liquida la quale però si presta poco ad essere studiata.

Le caratteristiche fin qui citate dimostrano dunque che il corpo che ho isolato è un alcaloide terziario di natura chetonica; esso possiede adunque delle proprietà che riunite alla comunanza di origine colla *metilgranatonina* e al fatto che esso contiene due atomi di idrogeno di più di quest' ultima base, inducono a credere che anch' esso possa derivare dalla *metilpiperidina* per sostituzione di uno o due atomi di idrogeno con altrettante catene laterali.

Anzi, quantunque la scarsità del materiale mi abbia costretto a sospendere temporaneamente ogni studio ulteriore sulla struttura di questa sostanza, non crederei di allontanarmi troppo dal vero, esponendo l' ipotesi che essa possa considerarsi come un omologo nucleare della *igrina* di Liebermann e Cybulski ([1]), giacchè tra essa e la *metilgranatonina* esistono gli stessi rapporti che legano l' *igrina* al *tropinone*.

Parte Sperimentale

I.

Estrazione dell' alcaloide $C_9H_{17}ON$.

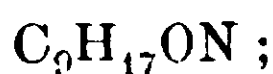
Dal residuo oleoso lasciato dall' etere petrolico che servì alla cristallizzazione della metilgranatonina, eliminai alcuni componenti non basici dibattendone la soluzione solforica con etere. Le basi rimaste nel liquido acido furono poste in libertà con carbonato potassico e separate anch' esse per mezzo dell' etere; la materia oleosa densa abbandonata dalla soluzione eterea dopo distillazione

([1]) Berl. Ber. **28**, 578.

del solvente, depose lentamente una certa quantità di metilgranatonina cristallizzata che separai per filtrazione alla pompa.

La parte rimasta fluida si suddivise per distillazione a pressione ridotta, in due frazioni bollenti rispettivamente a 100-120° e tra 120-180° a 28 mm. di pressione. L'ultima frazione si solidificò dopo poche ore in grossi cristalli fondenti intorno a 48°, (metilgranatonina), e non fu perciò ulteriormente studiata.

La frazione più volatile invece, non dimostrò alcuna tendenza a solidificarsi; essa aveva l'aspetto di un olio giallastro, alquanto denso, dotato di odore coniinico, solubile interamente negli acidi anche diluiti. Trattata con una soluzione alcoolica di *acido picrico* si trasformò quasi totalmente in un *picrato* solubile nell'alcool bollente, che convenientemente purificato, fondeva a 152-153°; (il *picrato di metilgranatonina* è insolubile nell'alcool assoluto anche a caldo e fonde con forte scomposizione a 240°)

Dall'analisi di questo sale ottenni i numeri seguenti corrispondenti al picrato di una base della composizione:

$$C_9H_{17}ON ;$$

Gr. 0,1946 di sostanza essiccata nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,0944 di H_2O e gr. 0,3344 di CO_2.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{20}O_8N_4$
C	46,88	46,84
N	5,43	5,25

II.

Base $C_9H_{17}ON$ e suoi sali.

Scomponendo il picrato ora descritto, fondente a 152-153° con una soluzione acquosa concentratissima di carbonato potassico, riscaldando lievemente, si pone in libertà la base che può esser estratta per mezzo dell'etere. Si essica la soluzione eterea con

potassa caustica recentemente fusa e si separa quindi il solvente con una lenta distillazione. Rimane così un residuo oleoso incoloro di odore basico, viroso, debolissimo; quest' olio bolle e distilla tutto tra 114-117° alla pressione di 26 mm. Chiuso in un tubetto di vetro non si colora sensibilmente neppure dopo molto tempo; si mantiene nello stato liquido anche se viene esposto alla bassissima temperatura che può ottenersi colla miscela di etere ed acido carbonico solido. Si scioglie nell' acqua in tutti i rapporti ed impartisce alla soluzione una energica reazione alcalina.

All' analisi diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2312 di sostanza diedero gr. 0,5848 di CO_2 e gr. 0,2294 di H_2O.

II. Gr. 0,3834 di sostanza sottoposti al processo analitico dell'Herzig diedero gr. 0,5116 di AgI.

In cento parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_{17}ON$
	I.	II.	
C	68,98	—	69,60
H	11,10	—	11,04
CH_3	—	8,54	9,68

Cloroaurato. Separasi dalla soluzione del cloridrato della base per aggiunta di uno sciolto di cloruro d' oro, in forma di precipitato oleoso che in seguito si rapprende in massa cristallina. Può essere ricristallizzato dall' acido cloridrico diluito; ottiensi per tal modo in rosette di colore giallo ranciato, le quali non contengono acqua di cristallizzazione e fondono a 115-117°.

Analisi:

I. Gr. 0,3422 di sostanza essiccata sull' acido solforico nel vuoto, diedero gr. 0,2776 di CO_2 e gr. 0,1224 di acqua.

II. Gr. 0,3602 di sostanza diedero gr. 0,1434 di oro metallico per calcinazione.

In cento parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_{18}ONAuCl_4$
	I.	II.	
C	22,13	—	21,81
H	4,00	—	3,66
Au	—	39,82	39,84

Picrato. Ottiensi trattando la soluzione alcoolica della base colla quantità calcolata di acido picrico sciolto in alcool ; polvere cristallina fondente a 152-153°, già descritta più sopra.

La soluzione acquosa della base, dà con *l'acido fosfomolibdico* un precipitato caseoso di colore giallo solfo; con *acido tannico* un precipitato caseoso bianco.

Il *cloridrato* dell'alcaloide non si può avere che in forma di massa vischiosa incristallizzabile. Sciolto nell'acqua, si comporta cogli altri reattivi degli alcaloidi, nel modo seguente:

Con *cloruro di platino*: nessun precipitato.

Col *joduro di potassio jodurato:* precipitato oleoso bruno.

Col *joduro mercurico potassico:* precipitato oleoso giallo che si solidifica coll'agitazione.

Col *joduro di cadmio e potassio:* precipitato giallo chiaro dapprima oleoso e quindi solido.

Col *joduro di bismuto e potassio:* precipitato oleoso di colore bruno chiaro.

Col *cloruro mercurico:* nessun precipitato.

Trattando una soluzione concentrata e fredda del cloridrato dell'alcaloide nell'acido cloridrico, con uno sciolto, pure concentrato, di nitrito potassico, non si osserva alcun cangiamento nell'aspetto del liquido, dopo lo svolgimento dei vapori nitrosi. L'etere non estrae alcuna sostanza dal liquido acido. Per alcalizzazione separasi invece la base primitiva inalterata che si può estrarre con etere. Essa dà in soluzione alcoolica con acido picrico, il picrato caratteristico fondente a 152-153°. Lo stesso risultato si ha riscaldando la massa dopo l'aggiunta del nitrito.

III.

Semicarbazone della base $C_9H_{17}ON$.

Il semicarbazone libero dell' alcaloide $C_9H_{17}ON$ non si ottiene operando col metodo solito, ma bisogna ricavarlo scomponendo il suo cloridrato il quale formasi colla massima facilità nelle condizioni seguenti :

A due grammi di acetato potassico sciolti in 16 cc. di alcool si aggiungono due grammi di cloridrato di semicarbazide sciolti in 6 cc. di acqua ; si filtra il cloruro potassico precipitatosi ed al filtrato si aggiunge la soluzione di gr. 1,5 di alcaloide in 2 cc. di alcool. Si ottiene così un liquido completamente limpido che si abbandona a sè a temperatura ordinaria. In capo a quattro giorni si deposita una polvere microcristallina bianca, la quale è il *cloridrato del semicarbazone.* Questo sale si separa per filtrazione dalle acque madri e si purifica sciogliendolo in alcool convenientemente diluito con acqua. Si ottengono in tal guisa degli aghetti leggeri incolori, fondenti a 208° con svolgimento di gas e scomposizione, solubilissimi nell' acqua, insolubili nell' alcool assoluto.

Analisi :

I. Gr. 0,1624 di sostanza, essiccata nel vuoto sopra acido solforico, diedero gr. 0,2870 di CO_2 e gr. 0,1280 di H_2O.

II. Gr. 0,1752 di sostanza essiccata come sopra, diedero cc. 31,2 di azoto, misurati a 0° e 760 mm., pari a gr. 0,0392.

In cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{20}N_4O \cdot HCl$
	I.	II.	
C	48,21	—	48,24
H	8,52	—	8,51
N	—	22,37	22,57

Il *semicarbazone* libero può ottenersi facilmente per scomposizione del suo cloridrato con potassa caustica nel modo seguente :

La soluzione acquosa concentrata del cloridrato si tratta a freddo con potassa in polvere in modo da saturare il liquido e si abbandona a sè la massa. Questa si divide a poco a poco in due strati; l'uno inferiore e liquido, è costituito dalla soluzione alcalina concentratissima; l'altro, il superiore, è composto da una miscela di cristallini di semicarbazone libero e di cloruro potassico. Si filtra il tutto alla pompa su lana di vetro e si riprende la parte solida con poca acqua bollente. Per raffreddamento della soluzione acquosa si separa il semicarbazone quasi puro. Si continua a cristallizzare così dall'acqua fino a che una piccola quantità della sostanza calcinata su lamina di platino non lascia residuo alcuno.

Il *semicarbazone* si separa in grossi cristalli lanceolati incolori, fondenti a 169°, solubili in acqua bollente e in alcool, insolubili nell' etere.

Analisi:

Gr. 0,1678 di sostanza diedero cc. 35,4 di azoto, misurati a 0° e 760 mm. di pressione; pari a gr. 0,0446 di azoto.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{20}ON_4$
N	26,6	26,5

La soluzione cloridrica del semicarbazone dà con cloruro d'oro un precipitato giallo oleoso.

IV.

Azione dell' idrossilamina sulla base $C_9H_{17}ON$.

L' alcaloide sciolto in acqua reagisce visibilmente con una soluzione di idrossilamina, giacchè separasi dopo breve tempo un olio denso la cui quantità aumenta saturando il liquido con carbonato potassico, dopo 24 ore di contatto. Il nuovo prodotto si separa facilmente estraendo con etere. Non potè essere analizzato perchè

oleoso ed in troppo piccola quantità. Si scioglie negli acidi diluiti; il suo *cloridrato* è vischioso incristallizzabile; così pure il *picrato* e il *cloroplatinato.* Il *cloroaurato* è solido, ma si riduce in breve spontaneamente, anche fuori dell'ambiente in cui si è formato.

L'ossima libera riduce fortemente il liquido del Fehling.

Bologna. Istituto di Chimica generale. Settembre 1899.

Polimerizzazione di alcune cloroanidridi inorganiche;

nota di G. ODDO ed E. SERRA.

(Giunta l' 8 settembre 1899).

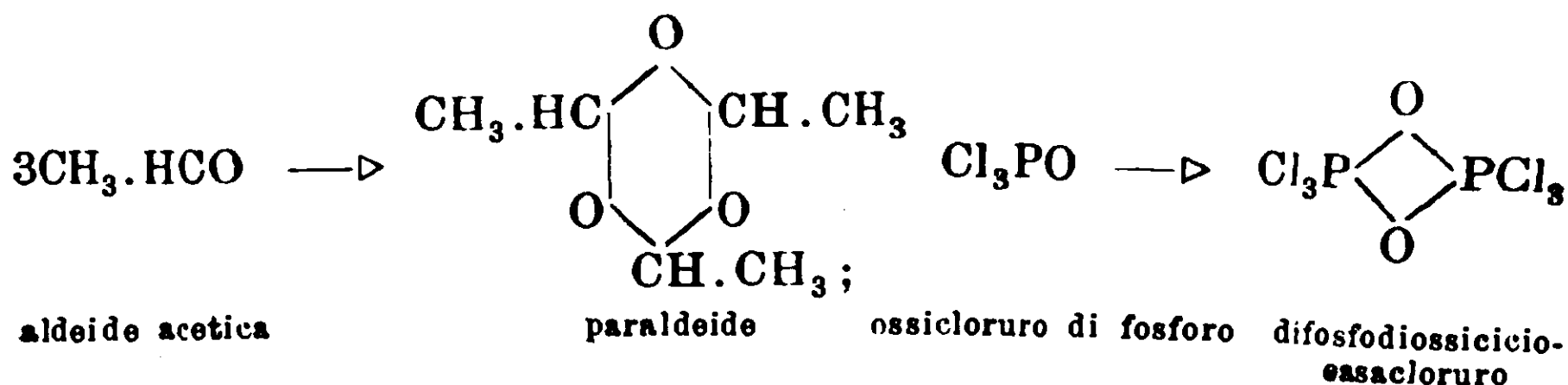
Abbiamo trovato che alcune cloroanidridi inorganiche in soluzione hanno peso molecolare variabile con la natura del solvente e la temperatura. Riscontrammo questo fenomeno per la prima volta nell'ossicloruro di fosforo: determinandone il peso molecolare col metodo ebullioscopico in soluzione nel tetraclorometane e nel benzolo ottenemmo dei valori corrispondenti alla formola doppia $(POCl_3)_2$, valori alquanto più bassi nel solfuro di carbonio, mentre nel cloroformio e nell'etere il peso molecolare corrisponde alla formola semplice $POCl_3$.

Ma un fenomeno singolare si riscontra nelle soluzioni benzoliche: in queste si ottengono valori corrispondenti alla formola semplice col metodo crioscopico e alla formola doppia, come si è detto, con quello ebullioscopico.

Poichè Reinitzer e Goldschmidt [1] dimostrarono che nell'ossicloruro di fosforo tutti e tre gli atomi di cloro si comportano allo stesso modo e quindi sono legati direttamente al fosforo, volendo interpretare il fenomeno di polimerizzazione, da noi trovato, si deve ammettere che l'atomo di ossigeno, legato per doppia valenza all'atomo di fosforo, tenda ad assumere la posizione anidridica, come avviene in alcuni composti ossigenati organici a funzione carbonilica, unendo due molecole in un composto ciclico saturo:

[1] Ber. d. deut. ch. Ges. XIII, 845.

$$3CH_3.HCO \longrightarrow \begin{matrix} & O & \\ CH_3.HC & & CH.CH_3 \\ O & & O \\ & CH.CH_3; & \end{matrix} \qquad Cl_3PO \longrightarrow Cl_3P\langle_{O}^{O}\rangle PCl_3$$

aldeide acetica — paraldeide — ossicloruro di fosforo — difosfodiossiciclo-esacloruro

Però mentre la struttura esagonale della paraldeide rende questa molecola alquanto stabile e si arriva quindi ad isolare un nuovo corpo con caratteri proprii, quella tetragonale del gruppo $\equiv P\langle_{O}^{O}\rangle P\equiv$ è molto instabile e la molecola si scinde con grande facilità anche per l'azione dei solventi e della temperatura; analogamente a quello che fu dimostrato, specialmente per le interessanti ricerche del Prof. Paternò [1], ma con meccanismo non definito, per i composti ossidrilati organici in soluzione nei solventi esenti di ossidrile [2].

Abbiamo esteso queste ricerche ad altre cloroanidridi inorganiche, tenendo di mira specialmente quelle che contengono un solo atomo di ossigeno legato per doppia valenza ad un altro elemento, e tra i corpi finora studiati constatammo un comportamento identico a quello dell'ossicloruro di fosforo nel cloruro di tionile. Anch'esso in soluzione nel benzolo col metodo crioscopico ha peso molecolare corrispondente alla formola semplice $SOCl_2$, mentre nelle soluzioni bollenti in cloroformio mostra molecola doppia. A causa del suo punto di ebollizione a 78^0 non potemmo eseguire le determinazioni in benzolo bollente.

Con altre cloroanidridi abbiamo ottenuto dei risultati i quali possono far supporre finora che avvenga soltanto polimerizzazione parziale a caldo, che varia alquanto con la natura del solvente. Diciamo finora, perchè i valori dei pesi molecolari che pubblichiamo sono stati calcolati secondo la nota formola

$$M = \frac{C \cdot K}{I}$$

(1) Gazz. chim. ital., voi. XIX, 640.

(2) Van't Hoff. Vorlesungen über theor. u. phys. Ch. 2 Hef., 52.

In una prossima pubblicazione dimostreremo quale sia il valore della tensione di vapore parziale delle singole sostanze disciolte, alla temperatura di ebollizione delle soluzioni usate e, introducendo questa correzione, indicheremo i risultati definitivi.

Dalle esperienze che per ora pubblichiamo si rilevano i seguenti fatti:

L' ossibromuro di fosforo mostra molecola semplice in tetraclorometane bollente e in benzolo col metodo crioscopico, mentre nel benzolo bollente fornisce valori alquanto più elevati.

Il solfocloruro di fosforo ha molecola semplice soltanto in benzolo col metodo crioscopico, pare che avvenga un accoppiamento parziale delle molecole in tetraclorometane e nel benzolo bollente nel quale oltrepassa di poco la metà.

Comportamento quasi identico mostrano il protocloruro di solfo e il cloruro di cromile. Del cloruro di solforile potemmo determinare il peso molecolare soltanto in soluzione nella benzina col metodo crioscopico e corrisponde alla molecola semplice.

1. Ossicloruro di fosforo.

Per quanto da noi si sappia, non era stata determinata finora di questa sostanza la grandezza molecolare in soluzione.

L' ossicloruro di fosforo impiegato nelle nostre ricerche lo abbiamo preparato coi seguenti metodi:

1.) Azione dell'acqua sul pentacloruro di fosforo.

2.) Ossidazione del tricloruro di fosforo con clorato potassico [1].

3.) Azione del pentacloruro di fosforo sull' anidride fosforica.

Qualunque si fosse la sua provenienza, si ottenne sempre del prodotto bollente a pressione ordinaria a 107-108°, che si comportava identicamente nelle soluzioni.

Ecco i risultati ottenuti. Per comodità del lettore segniamo i punti d' ebollizione a pressione ordinaria dei solventi impiegati.

Per $POCl_3$ si calcola p. m. = 153,5
" $(POCl_3)_2$ " " = 317.

[1] Derwin, Compt. Rend. 97, 576.

Metodo ebullioscopico [1]:

a) In tetraclorometane (p. e. 78°,5).

1ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eholliz.	peso molecolare
1,2292	0°,198	326
2,5849	0 ,418	325
3,9460	0 ,573	362

2ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eholliz.	peso molecolare
1,5720	0°,254	325
3,1004	0 ,472 [2]	345

b) In benzolo (p. e. 80°,5)

1ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eholliz.	peso molecolare
2,4392	0°,230	283
3,8612	0 ,342	301

2ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eholliz.	peso molecolare
2,2313	0°,203	288
4,5907	0 ,413	296

[1] Le costanti ebullioscopiche adottate in queste ricerche sono le seguenti:

Tetraclorometane	52,60
Benzol . . .	26,70
Solfuro di carbonio	23,70
Cloroformio .	36,60
Etere . . .	21,10
Alcool etilico .	11,50

Come costante crioscopica del benzolo si adottò il valore empirico 49.

[2] Una lenta ebollizione impedisce quasi del tutto l'attacco dei turaccioli di sughero. Difatti dopo avere eseguita questa lettura si continuò a far bollire per un'ora la medesima soluzione e si ottenne l'inalzamento 0°,477 col quale si calcola il peso molecolare 342.

3ª serie

3,1517	0°,273	309
5,2026	0 ,450	309

c) In solfuro di carbonio (p. e. 47°)

concentrazione	inalz. del punto d'ebolliz.	peso molecolare
1,8108	0°,200	214
3,7204	0 ,355	244
5,7259	0 ,563	239

d) In cloroformio (p. e. 63°)

concentrazione	inalz. del punto d'ebolliz.	peso molecolare
1,5690	0°,360	159
4,4942	1 ,002	164

e) In etere (p. e. 35,6)

concentrazione	inalz. del punto d'ebolliz.	peso molecolare
1,4691	0°,210	147
3,7099	0 ,498	157

Metodo crioscopico :

In benzolo (1)

concentrazione	abbassam. del punto di congel.	Peso molecolare
2,0751	0°,680	149
7,0886	2 ,283	152
10,0195	3 ,230	152

(1) Del campione di ossicloruro di fosforo impiegato in queste determinazioni ne fu ripetuta una col metodo ebullioscopico pure in benzolo e si ebbero i seguenti risultati:

concentrazione	inalzam. del punto d'ebolliz.	peso molecolare
2,3768	0°,222	235

2. Cloruro di tionile

I metodi che sono stati descritti per la preparazione di questa cloroanidride non danno un prodotto puro. Per l'azione dell'anidride solforosa sul pentacloruro di fosforo [1], per quante distillazioni frazionate si ripetano e dentro limiti di temperatura molto ristretti, si ottiene sempre del prodotto che contiene ossicloruro di fosforo.

Alquanto più puro, ma inquinato sempre da S_2Cl_2 si ottiene per l'azione di Cl_2O sullo zolfo disciolto in S_2Cl_2 o in CS_2 [2] e per l'azione di SO_3 su SCl_4 [3]; ma i processi sono molto più lunghi e costosi.

Cercammo d'investigare altri metodi di preparazione, ma senza successo. Non crediamo però del tutto inutile accennare questi tentativi:

1°) Azione simultanea di SO_2 e Cl_2 sia a freddo che all'ebollizione a ricadere su S_2Cl_2 per ottenere:

$$2SO_2 + S_2Cl_2 + 3Cl_2 = 4SOCl_2$$

Invece SO_2 sfugge inalterata e si forma SCl_2, anche se si getta nel pallone qualche pezzettino di PCl_5 per fare incominciare la reazione.

2°) Partendo dalla probabilità di un'analogia di costituzione del cloruro di tionile $O{=}SCl_2$ col protocloruro di zolfo $S{=}SCl_2$, abbiamo cercato di sostituire in quest'ultimo un atomo di S con O, sia per ossidazione con $KClO_3$, con la speranza di ottenere:

$$KClO_3 + SSCl_2 = KCl + SO_2 + OSCl_2,$$

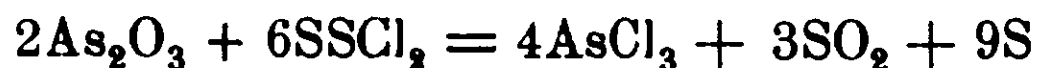
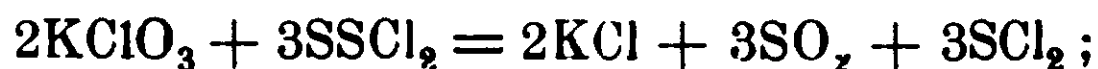
sia per l'azione dell'anidride arseniosa, secondo l'equazione:

$$As_2O_3 + 3SSCl_2 = As_2S_3 + 3OSCl_2.$$

(1) Persoz e Bloch, Comp. Rend. **28**, 86; U. Schiff, Ann. d. Ch. **102**, 111.
(2) Wurtz, Comp. Rend., **62**, 460.
(3) Michaelis, Ann. d. Ch., **274**, 184.

avviene invece rispettivamente

$$2KClO_3 + 3SSCl_2 = 2KCl + 3SO_2 + 3SCl_2 ;$$

$$2As_2O_3 + 6SSCl_2 = 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

come mostreremo in una breve nota successiva

Falliti questi tentativi, abbiamo dovuto eseguire le nostre ricerche col cloruro di tionile preparato col primo metodo accennato, impiegando una frazione che, dopo ripetute distillazioni frazionate, bolliva a 78-80°. Essa conteneva però ancora il 5,22 % di $POCl_3$, come ci mostrò la seguente analisi:

Gr. 0,9339 di prodotto fornirono gr. 0,0353 di pirofosfato magnesiaco.

In cloroformio (col metodo ebullioscopico)

concentrazione	inalzam. del punto d'ebolliz.	peso molecolare
1,2937	0°,203	233
2,2930	0 ,340	240

In benzolo (col metodo crioscopico)

concentrazione	abbassam. del punto di congel.	peso molecolare
1,8855	0°,838	110
3,6672	1 ,661	108

Mostrammo come nel cloroformio il peso molecolare dell'ossicloruro di fosforo corrisponda alla molecola semplice. Tenendo conto della quantità di questo corpo che il cloruro di tionile conteneva, i due risultati ottenuti per il peso molecolare diventano:

229
235 [1]

Per $SOCl_2$ si calcola peso molecolare 119
" $(SOCl_2)_2$ " " " 238

[1] Nel computo per la correzione abbiamo preso per l'ossicloruro di fosforo in cloroformio il peso molecolare 161,5, media delle due determinazioni esposte avanti.

3. Ossibromuro di fosforo

L'abbiamo preparato per l'azione di 1 mol. di H_2O su 1 mol. di PBr_5; per purificare il prodotto ottenuto si fece fondere e cristallizzare parzialmente ripetute volte, decantando sempre la porzione rimasta liquida: si ottenne così come massa bianca cristallina, quasi del tutto incolora, p. f. 52°.

Nella letteratura non abbiamo riscontrato alcuna determinazione di peso molecolare di questo prodotto.

Col metodo ebullioscopico:

a) In tetraclorometane

concentrazione	inalzam. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,7468	0°,319	287
5,1251	0 ,868	310

b) In benzolo

concentrazione	inalzam. del punto d'eboll.	peso molecolare
3,4060	0°,258	352
6,9340	0 ,553	334

Col metodo crioscopico:

In benzolo

concentrazione	abbassam. del punto di congel.	peso molecolare
3,6423	0°,591	308
6,0899	1 ,022	293

Per $POBr_3$ si calcola peso molecolare = 287.

4. Solfocloruro di fosforo.

Lo abbiamo preparato per mezzo della reazione di Serullas, che trovammo soltanto accennata nel trattato di Dammer (1), cioè per

(1) Vol. II, p. I, pag. 146.

l'azione di H_2S su PCl_5. Siccome col processo che impiegammo siamo riusciti subito ad ottenere del prodotto puro, non crediamo inutile descriverlo.

In un pallone Erlenmeyer versammo circa gr. 30 di pentacloruro di fosforo e lo attaccammo ad un refrigerante a distillare, munito di collettore. Facendo arrivare nel pallone una corrente di H_2S anidro e riscaldando leggermente a fuoco nudo, distilla il $PSCl_3$ di colorito giallo. Per purificarlo, siccome l'acqua anche all'ebollizione lo attacca poco, lo abbiamo lavato con acqua e distillato in corrente di vapore acqueo in presenza di un po' di latte di calco e poscia disseccato su $CaCl_2$ e distillato. Si ottenne così in poche ore come liquido incoloro, di odore alquanto grato, p. e. 124°. È degna di nota questa resistenza del $PSCl_3$ all'azione dell'acqua contenente anche alcali, a differenza del $POCl_3$, e una certa analogia ohe si rileva tra il comportamento de $PSCl_3$ e i composti alogenati del metane.

Di questo corpo non si conosceva finora alcuna determinazione di peso molecolare nelle soluzioni. Ecco i risultati da noi ottenuti:

Col metodo ebullioscopico:

a) In tetraclorometane

concentrazione	innalzam. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,1482	0°,289	209
2,4467	0 ,613	209

b) In benzol

1ª serie

concentrazione	innalzam. del punto d'eboll.	peso molecolare
2,3310	0°,260	239
4,5499	0 ,514	236
6,8181	0 ,769	236

2ª serie

concentrazione	innalzam. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,8877	0°,204	247
3,8868	0 ,421	246

Col metodo crioscopico :

In benzolo

concentrazione	abbassam. del punto di congel.	peso molecolare
1,6904	0°,524	158
3,3705	1 ,023	161
5,0330	1 ,530	161

Per $PSCl_3$ si calcola peso molecolare = 169,5
" $(PSCl)_2$ " " " = 339.

5. Protocloruro di zolfo

Abbiamo voluto comprendere in questo studio anche il protocloruro di zolfo, perchè nessun fatto esclude finora che la costituzione di questo corpo si possa ritenere, come si è detto avanti, $S = SCl_2$ paragonabile a quella del cloruro di tionile $O = SCl_2$.

Raoult (1) ne determinò la grandezza molecolare col metodo crioscopico, usando come solvente la benzina e l'acido acetico e ottenne valori corrispondenti alla formola semplice S_2Cl_2.

Noi abbiamo eseguito quindi soltanto le determinazioni col metodo ebullioscopico, usando come solvente il tetraclorometane e il benzolo.

a) In tetraclorometane

concentrazione	inalzam. del punto d'eboll.	peso molecolare
2,0089	0°,612	172
2,7517	0 ,834	173
3,5136	1 ,092	169
4,3767	1 ,342	171
5,8811	1 ,792	172

b) In benzolo

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
2,6177	0 ,362	193
4,5503	0 ,665	182
6,9569	0 ,998	185
8,1522	1 ,207	180

Per S_2Cl_2 si calcola peso molecolare = 135.

6. Cloruro di cromile

Questa cloroanidride ci fu fornita dalla Fabbrica Kahlbaum e prima d' impiegarla venne distillata, raccogliendo a 118°. Di essa non era stata determinata la grandezza molecolare nelle soluzioni. Col metodo ebullioscopico:

a) In tetraclorometane

1ª serie

concentrazione	inalzam. del punto d' eboll.	peso molecolare
1,0202	0°,220	243
2,4518	0 ,570	225

2ª serie

concentrazione	inalzam. del punto d' eboll.	peso molecolare
1,1469	0°,250	241
2,7752	0 ,635	228
4,4912	1 ,008	234

In soluzione nel benzolo si ottengono valori troppo elevati e poco concordanti, forse perchè i due prodotti reagiscono in parte fra di loro. I risultati da noi ottenuti sono difatti i seguenti:

concentrazione	inalzam. del punto d' eboll.	peso molecolare
1,8415	0°,093	528
4,5144	0 ,273	441

Col metodo crioscopico:

In benzolo

concentrazione	abbassam. del punto di congel.	peso molecolare
1,7176	0°,479	175
3,6498	1 ,081	165

Per CrO_2Cl_2 si calcola peso molecolare = 155,5
" $(CrO_2Cl_2)_2$ " " " = 311

7. Cloruro di solforile

Fu preparato facendo passare simultaneamente Cl_2 e SO_2 in un tubo contenente dei pezzettini di canfora.

Questa cloroanidride non si presta allo studio col metodo ebullioscopico, sia per il suo basso punto di ebollizione, sia perchè reagisce col solfuro di carbonio e forse anche con l'etere. Nel solfuro di carbonio abbiamo osservato che invece d'inalzamento avviene abbassamento nel punto di ebollizione e si svolge SO_2. Descriveremo questa reazione in altro lavoro:

In soluzione nel benzolo col metodo crioscopico ottenemmo i seguenti risultati:

concentrazione	abbassam. del punto di congel.	peso molecolare
2,5063	0°,938	131
7,0741	2°,631	131

Per SO_2Cl_2 si calcola il peso molecolare = 135.

Cagliari. Istituto di chimica generale dell'Università. Settembre, 1899.

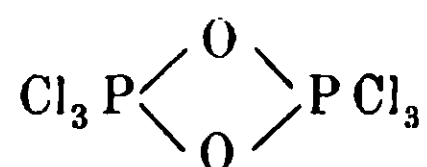
Sulla polimerizzazione di alcune cloroanidridi inorganiche;

Parte II.

Nota di G. ODDO.

(*Giunta l'8 settembre 1899*).

In continuazione delle ricerche pubblicate in collaborazione col Dott. E. Serra ho voluto studiare se fosse possibile ottenere derivati della forma polimerica dell'ossicloruro di fosforo:

$$Cl_3P\langle{}^{O}_{O}\rangle PCl_3$$

e se tra quelli che sono stati descritti finora ve ne fosse qualcuno che vi appartenesse.

Per raggiungere questo scopo mi sono accinto a ripetere lo studio dell'azione dell'acqua sul pentacloruro di fosforo, di alcune altre reazioni che conducono alla formazione di cloroanidridi contenenti fosforo e finalmente delle anilidi e degli eteri fenolici.

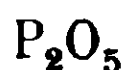
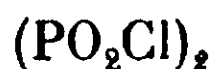
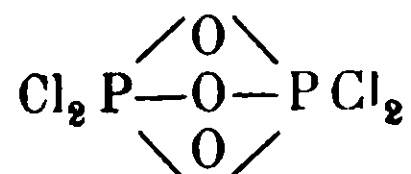
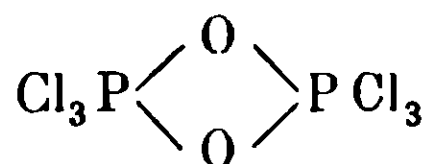
Nell'azione dell' acqua sul pentacloruro di fosforo ho osservato che di tutta la serie di corpi:

$$Cl_4P - O - PCl_4$$

$$Cl_3P\langle{}^{O}_{O}\rangle PCl_3$$

$$Cl_2P{\overset{\diagup O \diagdown}{\underset{\diagdown O \diagup}{—O—}}}PCl_2$$

$$(PO_2Cl)_2$$

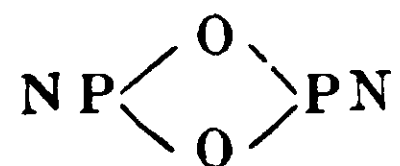
$$P_2O_5$$

la cui formazione si può prevedere che possa avvenire facendo agire su due molecole di pentacloruro da una sino a cinque mo-

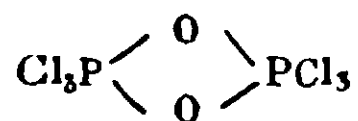
lecole di acqua, si ottengono soltanto il 2°, il 3° e il 5° termine. Il 3°, cloruro di pirofosforile, si forma però in piccola quantità, e le reazioni col variare della quantità dell'acqua tendono o alla formazione predominante del 2° termine [1] o dell'anidride. Difatti impiegando per 2 mol. di PCl_5 1 mol. di H_2O resta metà di PCl_5 inalterato e si forma esclusivamente ossicloruro, che si ottiene pure e con rendimento teorico per l'azione di 2 mol. di H_2O; con 3 mol. di H_2O si ricavano ossicloruro in prevalenza, inoltre poco $P_2O_3Cl_4$ e poca anidride fosforica; lo stesso avviene con 4 mol. di H_2O, ma aumenta notevolmente la quantità di P_2O_5. I medesimi prodotti si ricavano se invece che dal pentacloruro si parte dall'ossicloruro di fosforo.

Il cloruro di metafosforile $(PO_2Cl)_2$ non solo non sono riuscito a prepararlo per l'azione dell'H_2O sul pentacloruro e sull'ossicloruro, ma nemmeno per l'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'anidride fosforica a ricadere sia direttamente che in soluzione benzolica; nè l'ottenne Huntly [2] facendo reagire i due corpi in tubi chiusi a 200°.

Un corpo il quale presentava per lo scopo delle mie ricerche uno speciale interesse è il fosfonitrile di Gladstone poco studiato, e al quale tuttavia si attribuisce nei trattati la formola semplice NPO [3]. Ne ho ripetuta la preparazione col metodo di Gladstone, decomponendo cioè al rosso il miscuglio di di- e triamide fosforica in presenza di cloruro ammonico; ma sia per la temperatura elevata alla quale si forma che per i caratteri fisici e chimici (fonde al rosso, è quasi insolubile in tutti i solventi e difficilmente attaccabile dagli acidi) ho dovuto convincermi che esso invece della formola semplice NPO deve avere una molecola polimera di questa, di costituzione molto complessa, come alcuni polimeri di nitrili organici.

Tentai di ottenere un corpo della costituzione:

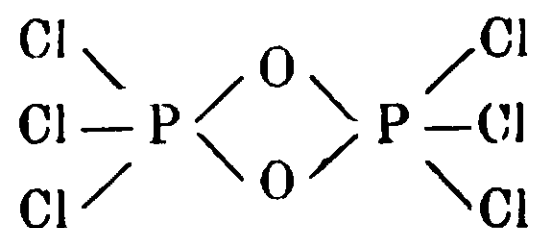
$$NP\langle {}^{O}_{O} \rangle PN$$

[1] Avverto che per semplificare il ragionamento in tutte queste ricerche per una molecola di ossicloruro di fosforo intenderò indicare quella corrispondente alla formola ciclica

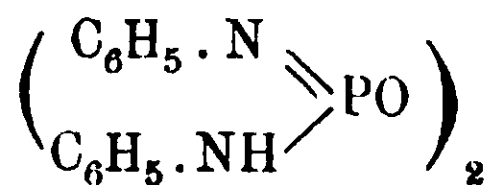
$$Cl_3P\langle {}^{O}_{O} \rangle PCl_3$$

[2] Chem. Soc. 59, 202.

[3] Dammer, vol. II, 1°, p. 152.

facendo agire sulle soluzioni bollenti di ossicloruro in benzolo anidro la corrente di NH_3 anidra; però constatai che si formano esclusivamente le amidi dell'acido fosforico, che precipitano, e il solvente a reazione completa nulla contiene. Tentai ugualmente di prepararlo facendo agire il cloruro ammonico sulla soluzione bollente di ossicloruro di fosforo in benzolo, ma anche dopo parecchie ore di ebollizione non si constata reazione alcuna.

Si conoscono derivati dell'ossicloruro di fosforo $POCl_3$ nei quali i tre atomi di cloro sono stati sostituiti successivamente da 1, 2 o 3 radicali $-NH.C_6H_5$. Di questi prodotti ho determinato il peso molecolare, che non si conosceva, ed ho voluto ricercare inoltre se fosse stato possibile, impiegando le soluzioni bollenti di ossicloruro di fosforo in benzolo, preparare anilidi derivanti dalla formola ciclica:

$$Cl_3P \langle {}^{O}_{O} \rangle PCl_3$$

con sostituzione di radicali in numero dispari. Ho potuto dimostrare che le anilidi finora conosciute dànno dei valori alquanto superiori a quelli che si richiedono per la formola semplice; e facendo variare le quantità dei reattivi sono riuscito ad ottenere sempre quelle anilidi conosciute, e non ho ricavato che un solo composto al quale per il suo punto di fusione molto elevato spetterà molto probabilmente la formola doppia

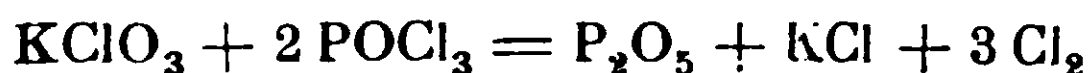
$$\left(\begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.NH \end{matrix} > PO \right)_2$$

ma di questo per la sua scarsissima solubilità nei solventi organici non ho potuto determinare la grandezza molecolare.

Mentre il radicale positivo C_6H_5NH- sostituito al cloro indebolisce notevolmente la tendenza dell'ossicloruro di fosforo a polimerizzarsi, il radicale negativo C_6H_5O- la fa scomparire del tutto, poichè ho trovato che gli eteri fenolici conosciuti hanno formola semplice esattamente ed eteri delle serie dispari (fòrmola doppia) non se ne formano.

Questo lavoro di revisione mi ha condotto a scoprire inoltre i seguenti fatti:

1°) Un metodo di preparazione del cloruro di pirofosforile col quale si riesce ad ottenerlo con rendimento superiore a quello dei metodi finora descritti. Esso consiste nell'azione di PCl_5 su P_2O_5, nella quale si formano ossicloruro di fosforo in prevalenza e discreta quantità di cloruro di pirofosforile.

2°) Che nell'azione dei clorato potassico sull'ossicloruro di fosforo si svolge tutto il cloro e restano soltanto anidride fosforica e cloruro potassico, secondo l'equazione:

$$KClO_3 + 2\,POCl_3 = P_2O_5 + KCl + 3\,Cl_2$$

Si ha così un metodo comodo di clorurazione nel quale si può calcolare la quantità di cloro che si vuole impiegare. Delle applicazioni di esso mi occuperò in una memoria successiva.

3°) Che per l'azione del calore sulle monoanilidi $RNH\,.\,POCl_2$ si elimina una molecola di HCl e si forma una nuova classe di composti fosforati che descriverò quanto prima.

Queste notizie ho voluto pubblicare per potere attendere senza fretta alla continuazione di queste ricerche.

1. *Azione dell'acqua sul pentacloruro e sull'ossicloruro di fosforo.*

Queste ricerche le ho eseguite in apparecchio a ricadere, chiuso con valvola ad H_2SO_4 e nel quale il pallone e il refrigerante erano attaccati a smeriglio, evitando l'uso di turaccioli di sughero.

Il pentacloruro veniva pesato nel pallone in cui doveva avvenire la reazione e l'acqua dentro piccole bolle di vetro con punta capillare, aperte ad una sola estremità, dalla quale usciva lentamente col riscaldamento. Veniva così evitata ogni azione brusca e lo sviluppo tumultuoso di torrenti di acido cloridrico che, trascinando dei prodotti, avrebbe alterato i rapporti ponderali delle due sostanze che reagivano.

1°) $2\,PCl_5 + H_2O$. Cessato lo sviluppo di HCl resta poco PCl_5 allo stato solido, ma se ne deposita molto col raffreddamento in

modo da raggiungere la metà del prodotto impiegato. Si ha inoltre una porzione liquida della quale ne asportai una certa quantità e vi determinai il cloro e il peso molecolare in soluzione nol benzolo col metodo ebullioscopico — queste determinazioni si trovano pubblicate nella memoria precedente, 3ª serie in benzolo.

Gr. 0,5453 di sostanza fornirono gr. 1,5305 di cloruro di argento.

	trovato %	calcolato per $POCl_3$
Cl	69,43	69,38

Bolliva inoltre a 107-108° completamente.

2°) $2\,PCl_5 + 2\,H_2O$. Ottenni ossicloruro di fosforo p. e. 107-108° con rendimento teorico.

3°) $2\,PCl_5 + 3\,H_2O$. Il prodotto della reazione, distillato sotto 3 cm. di pressione a bagno di lega, fornì prima ossicloruro che passò a 46-47°, la temperatura salì poscia rapidamente e tra 125-127° distillò piccola quantità di liquido che all'analisi fornì valori corrispondenti a quelli del cloruro di pirofosforile.

Gr. 0,2732 di sostanza fornirono gr. 0,6263 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $P_2O_3Cl_4$
Cl	56,69	56,35

concentrazione	inalz. del punto d'eboll. del benzol	peso molecolare
1,4706	0°,150	262
2,5959	0, 258	268

Per $P_2O_3Cl_4$ si calcola p. m. = 251

Nel palloncino della distillazione rimase un po' di sostanza solida, che si rigonfia. Da questa la benzina quasi nulla estrae, l'acqua invece dà luogo a sviluppo di notevole quantità di calore con sibilo durante la reazione e la soluzione acquosa, se il pallone è stato lavato sufficientemente con benzolo, contiene pochissimo cloro.

Credo quindi che questo residuo sia costituito quasi esclusivamente da anidride fosforica.

4°) $2\,PCl_5 + 4\,H_2O$. I prodotti della reazione sono del tutto identici ai precedenti; soltanto nel rendimento è diminuito notevolmente l'ossicloruro, il cloruro di pirofosforile è in quantità quasi uguale che nella precedente reazione, ed è aumentata notevolmente l'anidride fosforica.

Credetti inutile agire con 5 mol. di H_2O.

5°) $(POCl_3)_2 + H_2O$. Si ottengono prodotti e rendimenti del tutto identici a quelli della reazione 3ª. Anche Besson [1] aveva osservato la formazione di cloruro di pirofosforile. Se si fa compire la reazione in soluzione bollente di benzolo si forma P_2O_5 che precipita e resta in soluzione dell'ossicloruro inalterato, senza alcuna traccia di cloruro di pirofosforile.

6°) $(POCl_3)_2 + 2\,H_2O$. Si ottengono prodotti e rendimenti del tutto identici a quelli della reazione 4ª.

2. *Azione del pentacloruro di fosforo sull'anidride fosforica. Preparaziove del cloruro di pirofosforile.*

Nel trattato di Dammer [2] questa reazione viene attribuita a Kolbe e Lautemann; però la citazione è errata e con i mezzi letterarî che ho a disposizione non sono riuscito a trovare nè l'autore nè tanto meno la memoria originale.

Ne ho ripetuto lo studio ed ho constatato che oltre l'ossicloruro si forma una discreta quantità di cloruro di pirofosforile, anzi ho potuto assicurarmi che di tutti i processi descritti finora per prepararlo questo sia da preferirsi per rapidità e rendimento.

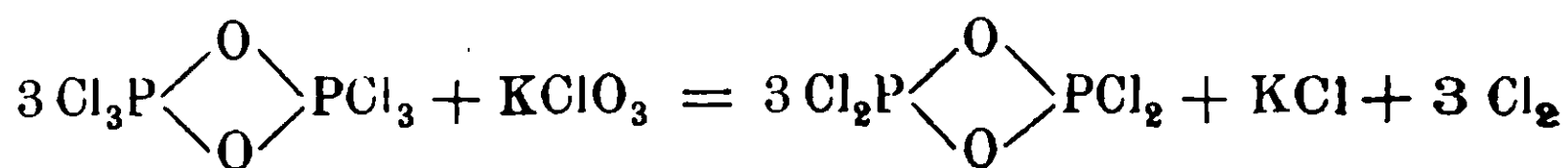
Ho mescolato gr. 62,55 di PCl_5 (3 mol.) con gr. 14,2 di P_2O_5 (1 mol.) in un pallone attaccato a ricadere, al solito, a smeriglio ed ho riscaldato a bagno maria. Dopo circa un minuto di riscaldamento il miscuglio incomincia a liquefarsi ed è liquido comple-

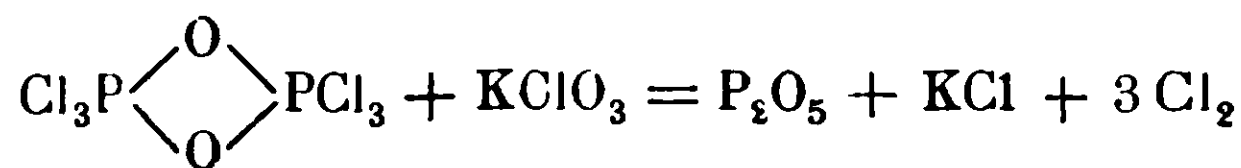
(1) Comp. Rend. 124, 1099.
(2) Vol. II, 1°, 188.

tamente in circa un'ora. Riunii il prodotto ottenuto in due preparazioni successive e lo distillai: circa i $^5/_6$ del prodotto distillarono a 107-108°, la temperatura salì poscia a 110°. Sospesi allora la distillazione, decantai il liquido in un palloncino Erlenmeyer e lo distillai sotto 2 cm. di Hg frazionatamente, usando un apparecchio, che descriverò in una nota successiva. Passò ancora un poco di ossicloruro e raccolsi poscia tra 125-127° gr. 10 di cloruro di pirofosforile come liquido limpido, incoloro, che fuma all'aria un po' meno dell'ossicloruro di fosforo. Credetti inutile ripeterne l'analisi, perchè tutti i caratteri coincidono con quelli del prodotto che ottenni per l'azione di $3H_2O$ su $2PCl_5$.

3. *Azione del clorato potassico sull' ossicloruro di fosforo.*

Tentai questa reazione nell'intento di ottenere, per mezzo d'una sostituzione parziale, un metodo semplice per preparare il cloruro di pirofosforile, secondo l'equazione:

$$3\,Cl_3P\langle{}^{O}_{O}\rangle PCl_3 + KClO_3 = 3\,Cl_2P\langle{}^{O}_{O}\rangle PCl_2 + KCl + 3\,Cl_2$$

La reazione invece si compie in questo senso:

$$Cl_3P\langle{}^{O}_{O}\rangle PCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3\,Cl_2$$

l'eccesso di ossicloruro di fosforo resta inalterato e non si forma alcuna traccia di cloruro di pirofosforile.

Versai in un pallone, attaccato a ricadere, gr. 46,05 di ossicloruro di fosforo (3 mol.) e vi aggiunsi, a porzioni di circa gr. 0,5 per volta, gr. 6,125 di $KClO_3$ (1 mol.) mentre riscaldava a bagno maria. La reazione incomincia lentamente anche a temperatura ordinaria e procede sempre lenta anche a caldo, mentre il cloro si sviluppa e non era ancora completa del tutto dopo sei ore di riscaldamento. Trascorsa una notte separai, filtrando rapidamente, il liquido dal precipitato. Il primo dopo avervi scacciato con una corrente di aria secca tutto il cloro, distillò completamente a pres-

sione ordinaria a 107-108° e lasciò uno scarsissimo residuo solido bianco che era anidride fosforica; il precipitato era costituito esclusivamente da cloruro potassico, anidride fosforica e piccola quantità di clorato potassico che non aveva ancora reagito.

Analogamente ossidando il tricloruro di fosforo con clorato potassico per preparare l'ossicloruro di fosforo col metodo descritto da Derwin ho osservato che si ottiene ossicloruro assieme soltanto a tracce di anidride fosforica e non si forma affatto cloruro di pirofosforile.

Ho accennato avanti che descriverò in una prossima pubblicazione alcune applicazioni che può avere questa nuova sorgente di cloro allo stato nascente, in presenza di un ossidante.

4. *Sulle anilidi dell' acido fosforico.*

Per tentare di ottenere tutta la serie delle sei anilidi derivanti dalla formola ciclica dell'ossicloruro feci agire sulla soluzione ne benzolo bollente di questo corpo il cloridrato di anilina anidro, in apparecchio a ricadere, chiuso con valvola ad acido solforico, nel quale il pallone al solito era attaccato al refrigerante a smeriglio, e riscaldai a bagno maria senza interruzione sino a reazione completa.

Ecco i risultati ottenuti:

1°) 1 mol. di ossicloruro con 1 mol. di cloridrato di anilina.

Impiegando gr. 6,475 di cloridrato di anilina, gr. 15,35 di ossicloruro di fosforo e cc. 50 di benzolo anidro la reazione si compie in circa 8 ore: cessa allora lo sviluppo di HCl e si ha soluzione completa. Nulla cristallizza col raffreddamento. Scacciato il solvente e in gran parte l'eccesso di ossicloruro a bagno di acqua salata, col riposo il residuo si rappiglia, dopo circa mezz'ora, in una massa cristallina, di colore bianco sporco. Decantato il liquido che l'inquina, il quale non contiene altro che la medesima sostanza disciolta in un po' di ossicloruro, il prodotto cristallizzato, raccolto tra carta, spremuto rapidamente e cristallizzato da benzina e ligroina a riparo dell'umidità si ottiene in bei prismetti bianchi, appiattiti, p. f. 85-86°. Non fuma all'aria, nell'acqua si scioglie a

freddo lentamente, a caldo fonde dando un olio pesante che si decompone rapidamente. In questa soluzione acida si constata sia l'anilina che l'acido fosforico. Per tutti i caratteri quindi coincide con la fosfoossibicloromonoanilide $C_6H_5NH . POCl_2$ descritta da A. Michaelis e G. Schulze (1). Mi limitai soltanto a determinarne il cloro e il peso molecolare che non era conosciuto.

Gr. 0,2233 di sostanza fornirono gr. 0,3034 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $C_6H_6NPOCl_2$
Cl	33,58	33,80

Peso molecolare.

a) In benzolo col metodo ebullioscopico:

concentrazione	inalz. del punto di eboll.	peso molecolare
0,7944	0°,099	215
3,1852	0, 844	247
5,2183	0, 505	276

b) In benzolo col metodo crioscopico:

concentrazione	abbass. del punto di congel.	peso molecolare
0,9676	0°,215	221
1,8323	0, 352	252

Per $C_6H_5NHPOCl_2$ si calcola p. m. = 210.

Mentre nelle soluzioni molto diluite si hanno valori che corrispondono alla molecola semplice con tutti e due i metodi, col crescere della concentrazione invece i valori s'inalzano alquanto rapidamente, accennando anche in questo caso alla formazione di molecole doppie nella soluzione.

Michaelis e Schulze (2) hanno osservato che questo corpo nel vuoto distilla con parziale decomposizione: io ho visto invece che

(1) Berichte XXVI, pag. 2939.
(2) L. c.,

a circa 90° incomincia a svilupparsi HCl, a 100° lo sviluppo è rapido e a 180° dopo qualche minuto è cessato, dopo essersi eliminata 1 mol. di HCl per ciascuna molecola di sostanza: il residuo è un prodotto nuovo che descriverò in altra pubblicazione.

Se s'impiega un grande eccesso di ossicloruro di fosforo, cioè 2 mol. su 1 mol. di cloridrato di anilina, i risultati sono identici e resta l'eccesso di ossicloruro di fosforo inalterato.

Il senso in cui avvennero queste reazioni mi fece risparmiare l'esperienza con 2 mol. di cloridrato di anilina e 1 mol. di ossicloruro.

2°) 3 mol. di cloridrato di anilina e 1 mol. di ossicloruro di fosforo.

Impiegando gr. 9,71 di cloridrato, gr. 7,67 di ossicloruro e cc. 60 di benzolo anidro anche dopo 96 ore di ebollizione continua rimaneva della sostanza non disciolta, però non si sviluppava più HCl, ciò che indicava che la reazione era terminata. Filtrai nel vuoto la soluzione bollente e lavai con benzolo anidro il residuo sul filtro. Il liquido filtrato col raffreddamento diede subito un precipitato bianco cristallino, che, raccolto e cristallizzato due volte dall'alcool bollente, si ottenne in bellissimi aghi bianchi p f. 171-172°. Esso aveva tutti i caratteri della monoclorofosfossidianilide $(C_6H_5NH)_2POCl$ descritta da Michaelis e Sculze [1]; difatti immersa in un tubicino dentro un bagno caldo a 250° fuse e poi si rapprese in una massa solida bianca sporca che ritornò a fondere a 320-325° annerendosi; disciolta negli alcali, riprecipitò con gli acidi e fuse a 197°, come l'acido dianilinfosfinico.

Non ne potei determinare il peso molecolare nel benzolo perchè vi si scioglie pochissimo, impiegai quindi l'alcool assoluto col metodo ebullioscopico, ed ecco i risultati:

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
1.3856	0°,059	270
2,1908	0, 119	212
3,6192	0, 220	184

(1) Berichte (1894) XXVII p. 2574.

Per $(C_6H_5NH)_2POCl$ si calcola p. m. = 266,5.

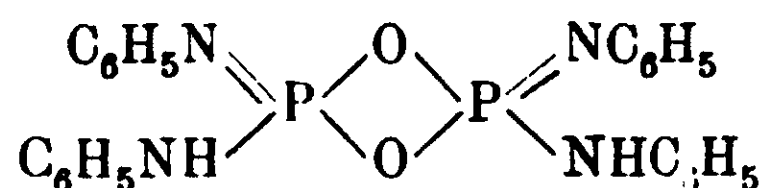
Mentre nella prima determinaziono si ha un valore che coincide con quello che si richiede per la formola semplice, col crescere della concentrazione e col prolungarsi dell'ebollizione si ottengono dei numeri sempre più piccoli, perchè la sostanza, contrariamente a quanto asseriscono Michaelis e Schulze, reagisce lentamente eon l'alcool.

Null'altro contenevano le acque madri. Il residuo sul filtro, disseccato nel vuoto, pesava gr. 1,02; l'acqua bollente non ne disciolse che tracce e lasciò una polvere bianca, alquanto splendente che, disseccata, annerì e poi fuse a 320-325°.

È pochissimo solubile in tutti i solventi ordinati, l'acido cloridrico e le soluzioni alcaline la intaccano difficilmente anche a caldo, mentre l'acido solforico la decompone in anilina ed acido fosforico. Ha tutti i caratteri quindi della ossifosfoazobenzolanilide ottenuta da A. Michaelis ed E. Silberstein [1] riscaldando *la clorofosfossidianilide*, o facendo reagire all'ebollizione 2 molecole di cloridrato di anilina su 1 mol. di $POCl_3$ diluito con xilol, o riscaldando l'anilide terziaria $(C_6H_5NH)_3PO$ con eliminazione di anilina.

Il punto di fusione 357°, indicato dai predetti chimici, però era troppo elevato, perchè un campione che preparai con uno dei metodi da loro indicati, cioè decomponendo col calore l'ossifosfomoclorodianilide fuse, dopo essersi annerita, a 320-325° come la sostanza da me ottenuta.

Per i caratteri di solubilità non potei determinare di questa sostanza il peso molecolare. Però il punto di fusione, molto più elevato perfino della trianilide dell'acido fosforico, la quale fonde a 212-213°, i caratteri medesimi di solubilità e più specialmente la formazione dei prodotti di addizione di una molecola di alcool etilico o fenolo con due di sostanza, descritti da Michaelis e Silberstein, mi fanno ritenere come fondata l'ipotesi che a questo corpo spetti la formola:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5NH \end{matrix} \gg P \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle P \ll \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$$

(1) Berichte, XXIX, p. 716.

derivante dalla formola ciclica dell'ossicloruro, che, come si è visto, è quella che esiste nelle soluzioni bollenti di benzolo e forse anche di xilol impiegato da Michaelis e Silberstein.

L'avere ottenuto in questa reazione anche la ossifosfomonoclorodianilide, della quale potei determinare il peso molecolare, mi fece risparmiare lo studio della reazione con 4 mol. di cloridrato di anilina su 1 mol. di ossicloruro.

3°) 5 mol. di cloridrato di anilina e 1 mol. di ossicloruro.

Si ottengono i medesimi prodotti della reazione precedente e resta una discreta quantità di cloridrato di anilina inalterato.

4°) 6 mol. di anilina e 1 mol. di ossicloruro di fosforo.

Versai in un pallone gr. 11 di anilina con cc. 30 di benzolo anidro, riscaldai all'ebollizione a ricadere e dall'estremità superiore del refrigerante Schlff, al quale il pallone della reazione era attaccato, versai a goccia gr. 3,2 di ossicloruro di fosforo: la reazione si compie istantaneamente e se l'ossicloruro di fosforo si versa in una certa quantità, avviene proiezione della massa, mentre precipita subito una sostanza bianca cristallina. Si continua a riscaldare per circa quindici minuti, dopo raffreddamento si separa il solvente e il residuo si cristallizza due volte dell'alcool. Fonde a 212-213° ed è la trianilide dell'acido ortofosforico, descritta da U. Schiff [1] e in seguito da Michaelis e Soden [2], ottenuta per l'azione diretta dell'ossicloruro di fosforo sull'anilina; preparazione che ho ripetuto ed ho potuto osservare che il prodotto che si ottiene col mio metodo si purifica più facilmente.

Ne determinai il peso molecare col metodo ebullioscopico in soluzione nell'alcool assoluto, poichè nel benzolo è completamente insolubile.

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,4676	0°,047	359
2,6801	0, 086	358

(1) Ann. S. Ch. 101, 303.
(2) Ibidem 229, 334.

Per $(C_6H_5NH)_3PO$ si calcola p. m. = 323.

Michaelis e Silberstein dicono di aver trovato invece il peso molecolare 280 col metodo crioscopico, ma non indicano in quale solvente.

5. *Eteri fenolici.*

Anche in queste ricerche agii in soluzioni bollenti di benzolo. I prodotti che si ottengono facendo variare il numero delle molecole del fenolo e dell' ossicloruro sono identici, varia soltanto la quantità relativa.

1°) 6 molecole di fenolo e 1 mol. di ossicloruro. Lo sviluppo di HCl cessò dopo circa 30 ore di ebollizione. Distillando frazionatamente e ripetute volte il prodotto della reazione arrivai a separare un po' di ossicloruro di fosforo inalterato, molto fenolo, alquanto $C_6H_5O . POCl_2$ p. e. 237-238° (1); pochissimo $(C_6H_5O)_2POCl$ che non si riesce a purificare e molto etere trifenilico dell' acido fosforico p. f. 52 mescolato a piccola quantità di $(C_6H_5O)_2POH$ p. f. 60-61° che rimangono nel pallone della distillazione a temperatura superiore ai 360° e si separano e purificano facilmente col metodo descritto da Autenrieth (2).

2°) 2 mol. di fenolo e 1 $^1/_2$ mol. di ossicloruro. La durata della reazione è quasi uguale alla precedente, resta molto ossicloruro inalterato, passa anche un poco di fenolo, poi molta $C_6H_5OPOCl_2$ p. e. 237-238°, pochissimo $(C_6H_5O)_2POCl$ e anche una certa quantità di etere trifenilico dell'acido fosforico mescolati, al solito, ad acido difenilfosfinico.

Per questa uniformità di comportamento credetti inutile insistere con altri rapporti molecolari dei due reagenti.

Determinai il peso molecolare, che non era conosciuto, sia di $C_6H_5O . POCl_2$ che dell' etere neutro $(C_6H_5O)_3PO$ in soluzione nel benzolo col metodo ebullioscopico.

1°) Sostanza p. e. 237-238°.

Gr. 0,5232 di sostanza fornirono gr. 0,7155 di AgCl.

(1) Berichte XXIX, 727.
(2) Berichte XXX, 2372.

	trovato %	calcolato per $C_6H_5O_2PCl_2$
Cl	33,85	33,64

concentrazione	inalzam. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,8876	0°,242	208
3,7261	0, 492	202

Per $C_6H_5O . POCl_2$ si calcola p. m. 211.

2°) Etere trifenilico dell'acido ortofosforico.

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
2,0207	0°,176	306
2,9641	0°,266	297

Per $(C_6H_5O)_3PO$ si calcola p. m. = 326.

Cagliari, istituto di chimica generale dell'Università, Settembre, 1899.

Sul peso molecolare di alcuni elementi e di alcuni loro derivati;

nota di G. ODDO ed E. SERRA.

(Giunta l'8 settembre 1899).

Esistono nella letteratura risultati ancora contradittori nel peso molecolare che l'iodio e lo zolfo mostrano nelle soluzioni.

Profittando dei solventi puri che abbiamo preparati per le nostre ricerche sulle cloroanidridi, abbiamo voluto anche noi ripetere alcune di quelle determinazioni e inoltre ne abbiamo eseguite altre su alcuni composti inorganici non ancora studiati in questo senso.

Raccogliamo in unica memoria i diversi risultati ottenuti.

1. Iodio.

Parecchi chimici si sono occupati di determinare il peso molecolare dell' iodio in soluzione, sia col metodo crioscopico che coi metodo ebullioscopico in solventi diversi.

I professori Paternò e Nasini, che furono i primi a richiamare l'attenzione dei chimici sulle applicazioni del metodo crioscopico, in un lavoro pubblicato nel 1888 (1) dimostrarono che l'iodio in soluzione nel benzolo con tre concentrazioni che fecero variare da 0,5599 $^0/_0$ a 2,053 $^0/_0$ dà degli abbassamenti nel punto di congelamento del solvente che non conducono alla formola I^2. stabilita come peso molecolare dell'iodio allo stato di vapore, bensì ad una formola compresa tra I^2 e I; invece in soluzione nell'acido acetico, solvente che meglio della benzina si presta a queste determinazioni, con concentrazioni che variavano da 0,4849 a 0,8707 $^0/_0$ ottennero costantemente degli abbassamenti corrispondenti al peso molecolare I^2 Dopo questo lavoro così esatto, uel quale non sfugge ai due chimici italiani l'influenza che possono esercitare i solventi sulla grandezza molecolare delle sostanze disciolte, molte altre determinazioni si sono pubblicate, tendenti principalmente a dimostrare se l'iodio nelle soluzioni rosso-brune (alcool, etere, acetone) o violette (solfuro di carbonio, cloroformio) mostra la medesima grandezza molecolare.

Anzitutto Morris Loeb (2) nel 1888 per mezzo dell'abbassamento della tensione di vapore delle soluzioni credette aver dimostrato che le soluzioni diversamente colorate hanno peso molecolare diverso. Trovò egli difatti che le soluzioni violette in solfuro di carbonio danno in media il valore 303, il quale resta tra le molecole I^2 e I^3 e le soluzioni rosso-brune in etere invece 507 che si accorda abbastanza con la formola I^4.

Gautier e Charpy (3), avendo osservato nel 1890 che le soluzioni diversamente colorate dell'iodio si comportano in modo differente rispetto al mercurio che contiene piombo e che col riscaldamento le brune diventano più violette e col raffreddamento le violette diventano più brune, pensarono anch'essi che le soluzioni violette dovessero contenere molecole più semplici delle soluzioni brune.

E. Beckmann pure nel 1890 (4) trovò invece col metodo ebullioscopico che la grandezza molecolare dell'Iodio in etere (colorito bruno) ed in solfuro di carbonio (colorito violetto) corrisponde

(1) Gazz. Chim. Ital. 1888, pag. 179.
(2) Ber. d. deut. chem. Gesell. XXI (1888) pag. 583 Ref.
(3) Ber. d. deut. chem. Gesell. XXIII (1890) pag. 185 e 757 Ref.
(4) Ibidem, p. 139 Ref.

sempre ad I^2 ed è indipendente dalla diluizione; credette quindi che il colorito diverso delle soluzioni, non potendosi spiegare con la grandezza molecolare, dovesse forse attribuirsi a composti che fa l' iodio coi solventi.

Anche I. Hertz (1) quasi nello stesso tempo dimostrava che l' iodio in naftalina, alla quale comunica un colorito oscuro, col metodo crioscopico mostra la grandezza molecolare I^2; e Krüs e Thiele (2) nel 1894 sia col metodo di congelamento che con quello ebullioscopico confermavano le osservazioni di Beckmann ed adottavano la grandezza molecolare I^2, ammettendo d' altra parte che l' iodio nelle soluzioni violette abbia la grandezza I_2, in quelle brune $(I^2)^n$; però questi ultimi complessi molecolari non sono di tal natura da potere influire sui punti di congelamento e di ebollizione, ma si manifestano soltanto otticamente.

Finalmente Beckmann e Stock nel 1896 (3) si accinsero ad eseguire molte esperienze e osservarono che in p-xilene, bromuro di etilene, bromoformio, naftalina, acido acetico ed uretane col metodo di congelamento si ottiene il peso molecolare I_2; col benzolo si hanno pesi molecolari più elevati; però ritennero che ciò avvenisse perchò l' iodio col benzolo dà soluzioni solide e se nel calcolo si tenesse conto di ciò, molto probabilmente per la soluzione benzolica solida si troverebbero pure valori per I_2. I medesimi risultati credettero di avere otteuuto col metodo ebullioscopico in tetracloruro di carbonio, cloroformio, cloruro di etilene, benzina, alcool metilico, metilale e acetone.

E diciamo credettero di avere ottenuto perchè mentre nelle esperienze ebullioscopiche, citate sopra, Beckmann calcolò il peso molecolare secoudo la solita formola

$$M = \frac{C \cdot K}{I}$$

e ottenne valori che oscillano in etere tra un minimo 236 (con la concentrazione 2,321 %) e un massimo 261 (con la concentrazione di 15,95 %); e in solfuro di carbonio tra 266 (con la concentra-

(1) Ibidem, p. 727 Ref.
(2) Ibidem, XVII (1894) p. 719 Ref.
(3) Zeitschrift. f. phys. Ch. XVII, 107.

zione 2,964 %) e 283 (con la concentrazione 12,98 %), in queste ultime ricerche invece Beckmann e Stock vollero tener conto della volatilità dell'iodio e calcolarono la grandezza molecolare con quest'altra formola:

$$m = \frac{(g_2 - g_1)\,\Gamma}{\Delta}$$

nella quale:

g_2 = concentrazione della soluzione;
g_1 = concentrazione del distillato per le diverse soluzioni;
Γ = costante ebullioscopica;
Δ = inalzamento del punto d' ebollizione.

È la correzione g, che introducono raggiunge un altissimo valore. Ecco difatti alcune delle tavole che gli AA. riportano e nelle quali segnano con l' espressione " molecola osservata " i valori trovati senza tener conto della volatilità dell' iodio, e con " molecola corretta " viceversa quelli che sono stati calcolati con la formola precedente e che loro adottano nelle conclusioni; segneremo accanto la loro differenza.

In tetraclorometane (costante adottata = 48)

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	Molecola osservata	Molecola corretta	differenza
1,040	0,135	370	233	137
2,075	0,273	365	230	135
3,904	0,501	374	236	138
6,001	0,754	382	241	141

In benzol (cost. ad. = 26,7)

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	Molecola osservata	Molecola corretta	differenza
2,055	0,155	354	251	103
2,918	0,228	342	242	100
5,311	0,413	343	233	110
8,762	0,680	344	244	100
1,804	0,139	347	246	101
3,110	0,231	360	255	105
5,080	0,405	335	238	97

In alcool etilico (cost. ad. = 11,5)

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	Molecola osservata	Molecola corretta	differenza
3,217	0,108	342	241	101
6,650	0,229	334	235	99
9,533	0,332	330	233	97
11,850	0,408	334	235	99

Riconobbero inoltre che la differenza nel comportamento chimico delle soluzioni di iodio diversamente colorate, che Gautier e Charpy riscontrarono rispetto all' amalgama di piombo, è soltanto apparente e consiste nella diversa solubilità del cloruro mercurico nei diversi solventi.

Come si vede quindi divergenze inesplicabili si sono avute anche nei risultati sperimentali. Credemmo quindi necessario ripetere alcune di queste determinazioni e specialmente quelle col metodo ebullioscopico, perchè ci ha colpito il valore elevato della correzione che Beckmann e Stock hanno introdotto, che talvolta oltrepassa la metà del peso molecolare corretto e che, se fosse attendibile, dovrebbe usarsi anche nel composto alle determinazioni ebullioscopiche in etere e solfuro di carbonio eseguite da E. Beckmann.

L'iodio che s' impiegava veniva purificato per ripetute sublimazioni in presenza di un po' di ioduro di potassio.

Ecco i risultati ottenuti:

Col metodo ebullioscopico:

a) In tetraclorometane (soluz. violetta)

1ª serie

concentrazione	inalz. del punto d' oboli.	peso molecolare
1,4078	0⁰,194	382
2,1991	0 ,293	394
2,9871	0 ,402	391

2ª serie

concentrazione	inalz. del punto d' oboli.	peso molecolare
1,2672	0⁰,170	392
2,3841	0 ,328	382
3,2671	0 ,448	383

b) In solfuro di carbonio (soluzione violetta)

1ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,1078	0°,110	238
2,2396	0 ,210	252,6

2ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,4818	0°,138	239
6,4664	0 ,630	243

c) In benzolo (soluzione rossa)

1ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
6,8997	0°,665	276
9,2496	0 ,903	273

2ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
2,2387	0°,215	278
4,1068	0 ,392	279

d) In alcool etilico (soluzione rosso-bruna)

1ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
1,8488	0°,080	265,7
10,1747	0 ,357	327

2ª serie

concentrazione	inalz. del punto d'eboll.	peso molecolare
3,5749	0°,155	265
6,0837	0 ,254	275

Per I_2 si calcola p. m. = 253.
" I_3 " " = 379,5.

Non tenendo conto delle piccole differenze che si riscontrano in alcune di queste determinazioni, le quali non oltrepassano quelle che possono provvenire dalla lettura della terza cifra decimale della temperatura, e rientrano quindi nei limiti di errore sperimentale, le ricerche da noi eseguite dimostrano che l' iodio nelle soluzioni in tetraclorometane dà dei valori che si avvicinano di più a quelli che si richiedono per una molecola di tre atomi, per la quale si calcola p. m. 379,5. Se ciò è da ritenersi però poco probabile, si deve ammettere che in quelle soluzioni bollenti esista un miscuglio di molecole I_2 e I_4 con predominio anzi di queste ultime. Invece nelle soluzioni bollenti in solfuro di carbonio, alcool etilico e benzolo si hanno valori corrispondenti alla molecola di due atomi, e soltanto di poco inferiori pel primo o di poco superiori per gli altri due solventi. È interessante notare che abbiamo ricavato questi valori *senza introdurre quella correzione che adottano Beckmann e Stock tenendo conto della volatilità dell' iodio.* Le nostre determinazioni coincidono con quelle di E. Beckmann per le soluzioni in solfuro di carbonio, differiscono di poco quelle in tetraclorometane, per il quale noi adottammo come costante ebullioscopica 52,6, che si ricava dalla formola di Van't Hoff, e Beckmann e Stock 48; differiscono invece di molto le determinazioni in benzolo e alcool etilico. Noi non sappiamo spiegare questa grande divergenza nei risultati sperimentali; siamo però convinti, per ripetute esperienze, che se si ha la cura di mantenere un'ebollizione lenta durante la determinazione la quantità di iodio che si volatilizza è piccolissima tanto da colorare talvolta poco o quasi affatto i vapori del solvente, e quindi anche i valori della correzione introdotta dai predetti chimici non si possono ritenere del tutto esatti.

2. Zolfo.

Non meno intensa che per l' iodio è stata e dura tuttavia la discussione sulla grandezza molecolare dello zolfo nelle soluzioni.

Anche per questo elemento le prime ricerche si debbono ai Prof. Paternò e Nasini (l. c.) i quali trovarono in soluzione nel benzolo col metodo crioscopico e con le due concentrazioni diverse 0,8501 e 0,2599 % abbassamenti che conducono alla formola S^6.

Hertz (l. c.) in soluzione nella naftalina con lo stesso metodo trovò la molecola di otto atomi e il medesimo risultato ottenne Beckmann col metodo ebullioscopico in soluzione nel solfuro di carbonio.

Guglielmo [1] col metodo dell'abbassamento della tensione di vapore nel solfuro di carbonio, impiegando un nuovo apparecchio molto ingegnoso, sia a 0^0 che alla temperatura dell'ambiente 10-14^0 ottenne dei valori pei quali rimane un po' d'incertezza, com'egli dice, se lo zolfo allo stato di soluzione abbia la molecola composta di 8 o 9 atomi. Osserva poi che le soluzioni più diluite farebbero credere ad una molecola di 8 atomi.

Ondorf e Terasse [2] in soluzione nel solfuro di carbonio ricavarono valori per S_9, mentre Arnstein e Meihuihen [3] trovarono che il peso molecolare dello zolfo, determinato sia a temperatura superiore che inferiore a quella in cui si trasforma da rombico in monoclino o fonde è S_8. Le ricerche furono eseguite in toluene, xilolo, naftalina e solfuro di carbonio.

Anche noi abbiamo voluto eseguire alcune determinazioni in tetraclorometane col metodo ebullioscopico. Abbiamo impiegato un campione di zolfo, trovato in laboratorio, che era stato purificato per ripetute cristallizzazioni dal solfuro di carbonio. I cristallini venivano polverizzati finamente e riscaldati alla stufa ad aria tra 80 e 85°.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

1ª serie

concentrazione %	innalz. del punto di eboll.	peso molecolare
0,8621	0^0,183	248
1,6241	0 ,340	251
2,0414	0 ,408	258
3,5198	0 ,525	283

(1) Atti della R. Accad. dei Lincei, 1892, vol. I, 2° sem., pag. 210.
(2) Am. ch. Iour, 18, 178.
(3) Chem. centr., 1898, II, p. 1194.

2ª serie

1,0478	0°,220	250,5
1,8250	0 ,374	254
3,3571	0 ,667	264,7

Per S^8 si calcola p. m. = 256
" S_9 " " = 288.

Questi risultati dimostrano che la molecola dello zolfo nelle soluzioni bollenti di tetraclorometane risulta di 8 atomi sino alla concentrazione di circa il 3 %; a concentrazione superiore ci avviciniamo al limite di solubilità dello zolfo nel solvente, che è di circa il 4,5 %, i risultati diventano poco concordanti e quindi poco attendibili.

3. Pentacloruro di fosforo.

Nessuna determinazione di peso molecolare in soluzione è stata pubblicata finora per questo composto.

Il pentacloruro di fosforo veniva preparato saturando con cloro il tricloruro puro contenuto in un tubo a disseccare di Mitscherlich. Se si agita durante l'azione del cloro si ottiene in parte attaccato alle pareti ed in parte in polvere libera. Nel tubo medesimo veniva pesato e da questo versato nell'ebullioscopio. Usammo come solvente il tetraclorometane.

I risultati ottenuti concordano con la formola PCl_5.

1ª serie

concentrazione	innalz. del punto di eboll.	peso molecolare
0,8734	0°,210	219
6,4170	1 ,508	223

2ª serie

1,2028	0°,290	218
3,9228	0 ,960	215

Per PCl_5 si calcola p. m. = 208,5

4. Comportamento del protocloruro e del tricloruro di iodio nelle soluzioni bollenti in tetraclorometane.

Questi due cloruri di iodio nelle soluzioni in tetraclorometane invece di farne inalzare il punto di ebollizione lo abbassano. Osservammo questo fenomeno prima nel monocloruro di iodio, e per interpretarlo ne cercammo la conferma nel tricloruro.

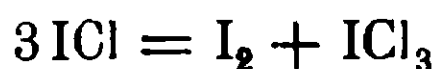
Protocloruro di iodio.

concentrazione	abbassamento del punto di ebolliz.
1,1645	0^0,116
3,4694	0 ,188
6,4351	0 ,603
7,2759	0 ,678

Tricloruro di iodio.

concentrazione	abbassamento del punto d' ebolliz.
2,2815	0^0,242
5,7513	0 ,682
9,8778	1 ,454

Le conoscenze che possediamo ci permettono d'interpretare il fenomeno. Per il tricloruro di iodio infatti si poteva prevedere a priori che dovesse abbassare il punto di ebollizione del solvente che è a 78^0,5, perchè esso sublima tra 70-75^0. Per il protocloruro quantunque esso bolla dissociandosi a 101^u, avviene evidentemente in quelle condizioni di temperatura e diluizione la trasformazione

$$3\,ICl = I_2 + ICl_3$$

Però siccome le molecole di iodio nelle soluzioni bollenti di tetraclorometane, come abbiamo dimostrato, constano per circa metà di 2 e metà di 4 atomi, l'equazione precedente va corretta nel seguente modo:

$$9\,ICl = I_2 + I_4 + 3\,ICl_3$$

Delle molecole che risultano mentre I_2 e I_4 fanno inalzare il punto di ebollizione del solvente, quelle ICl_3 lo abbassano e siccome le ultime sono in maggior numero, la risultante è lo abbassamento.

Cagliari. Istituto di Chimica generale dell'Università. Settembre 1899.

Preparazione del tetraclorometane;

nota di E. SERRA.

(*Giunta l'8 settembre 1899*).

La preparazione del tetraclorometane assolutamente puro, quale si richiedeva per poterlo impiegare come solvente nelle ricerche ebullioscopiche pubblicate assieme col Prof. Oddo, presenta non poche difficoltà. Il prodotto che forniscono le fabbriche, come mostra un campione della fabbrica Th. Schuchardt, trovato in laboratorio, contiene ancora notevole quantità di CS^2, riconoscibile anche all'odore, che maschera molto quello del CCl^4, e di $CHCl^3$; e con gli ordinari processi di preparazione si incorre sempre nel medesimo inconveniente, oltre che si ha spesso un prodotto alquanto colorato.

Io riuscii a raggiungere lo scopo col seguente procedimento, abbastanza facile, che ne permette la preparazione senza essere disturbati dal poco aggradevole odore dei prodotti solforati secondari della reazione.

Si satura a temperatura ordinaria il solfuro di carbonio di Cl, in presenza di poca polvere di ferro e di iodio ed il prodotto ottenuto si distilla raccogliendo fino alla temperatura di 100-105°. Ne passano circa i $^5/_8$, che si raccolgono in un pallone di due litri per un litro di distillato. A questo stesso pallone si adatta un tubo di sicurezza a bolle e si attacca ad un refrigerante Liebig. Pel tubo di sicurezza si versa a poco a poco del latte di calce non denso e si agita un poco il contenuto del pallone. La reazione si compie con abbastanza energia tanto che, senza riscaldare, distilla quasi tutto il CCl^4 affatto incoloro. Si compie la distillazione con vapor d'acqua.

Il distillato, decantato dall' acqua, si lava ancora con un po' di soluzione di idrato sodico, si separa e si dissecca con Ca Cl^2 fuso. Il prodotto così ottenuto distilla tra 75-78°, è affatto incoloro, ha odore grato che ricorda un poco il cloroformio e non brucia. Esso contiene ancora tuttavia una discreta quantità di CS^2 e di $CHCl^3$.

Per eliminarvi queste impurezze vi disciolsi circa gr. 50 di residui della preparazione del monocloruro di iodio che contenevano notevole quantità di tricloruro e riscaldai a ricadere per alcune ore: si svolsero fumi di acido cloridrico e col raffreddamento si trovò dell' iodio cristallizzato. Trasformai l' iodio di nuovo in tricloruro a temperatura ordinaria facendo arrivare nel liquido una corrente di cloro attraverso un tubo che ha l' estremità che pesca nel liquido molto larga, per evitare che il ICl^3, che è poco solubile in CCl^4, potesse ostruirlo; e poscia riscaldai a ricadere di nuovo per circa due ore. Col raffreddamento trovai di nuovo dell' iodio cristallizzato in piccola quantità. Ripetendo una seconda volta la medesima azione dopo una ebollizione di circa tre ore, quasi tutto il ICl^3 rimase inalterato e sublimava a poco a poco nel refrigerante. Trattai il prodotto così ottenuto con acqua a piccole porzioni, agitando, e poscia con carbonato sodico per asportarvi l' iodio. Precipitò alquanto zolfo, che separai con imbuto a rubinetto, e distillai in corrente di vapor d' acqua il tetraclorometane in presenza di piccola quantità di latte di calce. Passa così il prodotto incoloro che, disseccato sul cloruro di calcio, dalle prime alle ultime goccie distilla alla temperatura costante di 78°,5, alla pressione di 765 mm. di Hg. Ne raccolsi gr. 850; ha odore alquanto più grato di quello del cloroformio, è incoloro o non brucia: non contiene alcuna traccia di zolfo.

All' analisi:

Gr. 0,2574 di sostanza bruciata col metodo di Carius fornirono gr. 0,8992 di AgCl.

	trovato %	calcolato per CCl^4
Cl	93,70	93,66

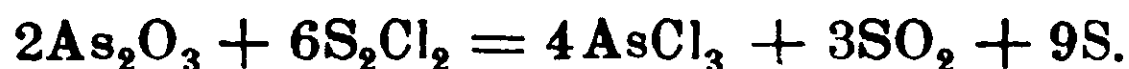
Cagliari. Istituto di chimica generale dell' Università. Agosto 1899.

Azione delle anidridi arseniosa e antimoniosa sul protocloruro di zolfo;

nota di G. ODDO ed E. SERRA.

(Giunta l'8 settembre 1899).

Riscaldando a ricadere anidride arseniosa con protocloruro di zolfo avviene esclusivamente la seguente reazione:

$$2As_2O_3 + 6S_2Cl_2 = 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S.$$

Gr. 19,8 di As_2O_3 (1 mol.) furono mescolati con gr. 40,5 di S_2Cl_2 (3 mol.) e riscaldati a ricadere: appena il liquido entrò in ebollizione cominciò a svilupparsi anidride solforosa. Dopo circa un' ora la reazione era terminata, poichè era cessato lo sviluppo di questo gas e il liquido che ricadeva era incoloro.

Col raffreddamento lo zolfo formatosi, che a caldo era rimasto in soluzione, cristallizzò quasi completamente. La parte liquida decantata distillò incolora a 132^0 ed aveva tutti i caratteri del tricloruro di arsenico.

Col sesquiossido di antimonio e di bismuto la reazione avviene del tutto identicamente e si formano assieme allo zolfo, che precipita, e all'anidride solforosa, che sfugge, i tricloruri di antimonio e di bismuto.

Cagliari. Istituto di chimica generale dell' Università. Settembre 1899.

Nuovo metodo per la distillazione frazionata a pressione ridotta;

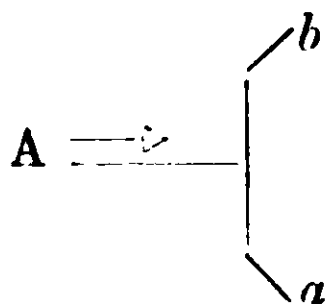
nota di G. ODDO

(Giunta l' 8 settembre 1899).

Varii metodi ed apparecchi sono stati descritti finora per eseguire la distillazione frazionata a pressione ridotta. Quasi tutti però

hanno l'inconveniente di richiedere oltre che l'uso di un apparecchio speciale, che forniscono le fabbriche e non sempre si può avere a disposizione, molte cure, con relativa perdita di tempo, affinchè si possa riuscire ad ottenere una grande rarefazione e raccogliere prodotti esenti di grasso.

Credo utile quindi pubblicare questo mio metodo perchè riesce alla portata di tutti: non richiede infatti altra abilità che saper saldare un tubo a ti; è inoltre rapido e si può adottare per qualunque massa di liquido, raccogliendo senza interruzione quante frazioni si vogliano.

Consiste infatti nell'attaccare all'estremità del refrigerante nel quale si fa la distillazione un piccolo tubo a ti di questa forma

L'attacco si eseguisce introducendo l'estremità della canna del refrigerante nell'estremità A del tubo e tenendo uniti i due capi per mezzo di un pezzettino di tubo di gomma lubrificato appena con un po' di grasso, àffinchè possa ruotare più facilmente. L'estremità del refrigerante è bene che sia un po' assottigliata e a becco di flauto, per evitare che nello spazio anulare che resta tra le due superficie entri per capillarità pel liquido.

Alle estremità *a* e *b* si attaccano, pure per mezzo di anelli di gomma nel modo predetto, i due recipienti nei quali si vuole raccogliere; uno è un pallone o una provetta, l'altro un pallone Erlenmeyer che per la canna di sviluppo viene legato alla pompa.

Si fa inclinare da principio il tubo a ti dalla parte del pallone Erlenmeyer e si raccoglie in questo la prima frazione che distilla; quando si vuole incominciare a raccogliere la seconda si fa ruotare il tubo a ti e s'inclina dalla parte dell'altro collettore.

Nel caso in cui invece di due si vogliano raccogliere quattro frazioni basterà attaccare, sempre col metodo descritto, altri due tubi a ti uguali alle estremità *a* e *b* del primo e manovrare con ciascuna di queste ramificazioni, come si è detto, per raccogliere le diverse frazioni separatamente.

Nei cataloghi di varie fabbriche [1] si trovano disegnati dei tubi, immaginati da Pauly, Bredt ed altri, la cui applicazione si avvicina a quella del mio tubo a ti. Basterà però guardarne il disegno per convincersi che non solo non tutti i chimici hanno l'abilità di costruirseli, quando loro occorrono, ma, ciò che è più interessante, la separazione delle diverse frazioni non può avvenire nettamente a causa della superficie ristretta che intercede fra un foro di efflusso e l'altro successivo.

È quasi inutile avvertire che se il liquido che distilla bolle a temperatura elevata ed ha calorico specifico basso, basterà attaccare direttamente il mio tubo a ti alla canna di sviluppo del pallone Erlenmeyer in cui avviene l'ebollizione, togliendo il refrigerante.

Cagliari. Istituto di chimica generale dell'Università. Agosto 1899.

Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente;

Memoria V, di F. GARELLI e F. CALZOLARI.

Soluzioni solide fra corpi che differiscono per un solo ossidrile o per un gruppo amminico.

(Giunta il 2 agosto 1899).

In una memoria pubblicata or sono cinque anni il primo di noi [2] cercando di riassumere i risultati delle esperienze eseguite fino allora, faceva rilevare che le sostanze cicliche ottenute per sostituzione ad un atomo di idrogeno del solvente di un ossidrile o di un gruppo amminico, mostravano salvo poche eccezioni, la tendenza a formare con esso soluzione solida.

[1] Vedi, p. e. il catalogo di Max Kaelher e Martini, Berlino, del 1899, pag. 59, N. 794-97.
[2] Garelli o Montanari. Gazzetta chim. 1894, II, 237.

La regola allora enunciata si basava sopra le osservazioni seguenti: sul comportamento crioscopico più o meno anomalo del fenolo in benzolo — dei due naftoli in naftalina — dei tre acidi ossibenzoici nel benzoico — delle tre biossibenzine nel fenolo — dell'anilina in benzolo — delle due naftilammine in naftalina — degli acidi ammidobenzoici nel benzoico — della benzidina nel difenile. Si aggiunse poi a questi il caso del p. ossidifenilmetano in difenilmetano studiato da Paternò [1]: non va però dimenticato che in pari tempo questo autore fece osservare come il paraxilenolo, contrariamente alla regola summentovata, sciolto nel paraxilene congelava normalmente.

Questa eccezione, insieme a talune altre già trovate da uno di noi, indicano a nostro parere, che sul fenomeno esercita anche una influenza (non del tutto chiara nel modo di manifestarsi), la posizione occupata nel nucleo dai sostituenti, ma non toglie valore, nella sua generalità, ad una regola fondata già su un discreto numero di osservazioni sperimentali.

A confortare la nostra opinione sta il fatto che tale regola trova riscontro e conferma nelle leggi stabilite dal Groth relativamente alle modificazioni prodotte nella forma cristallografica dalla sostituzione con radicali monovalenti all'idrogeno dei corpi ciclici. Queste regole, dedotte specialmente dall'esame delle relazioni morfotropiche che passano fra il benzolo ed i suoi derivati monosostituiti, furono dal Groth [2] riassunte nel modo seguente:

1) La sostituzione di un atomo di H con un OH, non produce nessun cambiamento nel grado di simmetria, ma solo una variazione nei rapporti assiali e sensibilmente secondo un'unica direzione.

2) La sostituzione di H con NO_2 si esplica parimente con un piccolo cambiamento dei rapporti assiali secondo una direzione.

3) Il Cl ed il Br, quando sostituiscono l'H producono un'alterazione molto più profonda: non solo viene cambiato il rapporto assiale, ma anche il sistema cristallino viene trasformato in un altro di minor grado di simmetria. Spesso però la sostituzione di parecchi atomi di H con Cl o Br causa un ritorno al sistema cristallino di maggior simmetria.

(1) Gazzetta chim. 1895, I, 414.
(2) Berichte 1870, III, 451.

4) Il radicale CH_3 produce un forte cambiamento nella forma originaria e nei rapporti relativi di simmetria.

Ora le esperienze crioscopiche avevano fin dal 1894, indotto uno di noi ad affermare che " nei composti ciclici taluni radicali so-" stituenti tolgono ai corpi originari il loro comportamento ano-" malo ed altri invece lo conservano loro. Tra i radicali che di-" mostrano il primo effetto vanno annoverati principalmente i grup-" pi alcoolici: fra i secondi l'ossidrile, l'ammino, l'immino, l'azoto " ed in taluni casi anche gli alogeni. "

L'analogia veramente notevole che esiste fra taluue delle leggi del Groth e quanto testè riportammo, oltre al provare nuovamente che l'attitudine dei corpi di sciogliersi allo stato solido è il più spesso in relazione con l'analogia di forma cristallina, ci faceva sperare che avremmo realizzato nuove anomalie crioscopiche lasciandoci guidare dai medesimi concetti che avevano ispirato i primi lavori su questo argomento.

Abbiamo pertanto preso in esame le seguenti soluzioni:

1) p. ossiazobenzolo e p. ammidoazobenzolo in azobenzolo;
2) i tre nitrofenoli e le tre nitroaniline in nitrobenzolo;
3) il dinitrofenolo (2-4) e la dinitroanilina (2-4) in m. dinitrobenzolo;
4) il p. ossiacetofenone ed il p. ammidoacetofenone in acetofenone;
5) il p. ossibenzofenone in benzofenone;
6) la p. xilidina in p. xilene;
7) il trifenilcarbinol in trifenilmeteno;
8) l'acido glicolico in acido acetico.

I corpi impiegati come solventi in queste esperienze eran già stati introdotti in crioscopia, onde di essi si conoscevano le costanti e tutti erano facilmente accessibili. Se non estendemmo le ricerche ad un maggior numero di casi fu solo perchè non potemmo procurarci i necessari composti e già nella preparazione di taluni di quelli enumerati incontrammo difficoltà non lievi, sopratutto in causa degli scarsissimi mezzi a disposizione del nostro Laboratorio.

Per ciò, mentre in massima le esperienze da noi fatte hanno confermato le nostre previsioni, ci mancò il mezzo di studiare su.

molte sostanze, l'influenza della posizione occupata nei nuclei dall'ossidrile e dall'ammino e di tentare quindi una spiegazione delle poche eccezioni anche stavolta rinvenute.

Determinazioni in azobenzolo.

La depressione molecolare costante di tale solvente fu determinata prima da Eykman [1] e più recentemente controllata da Bruni e Gorni. Questi tengono il numero medio 82,5. Lo purificammo per cristallizzazione dall'etere di petrolio. Fondeva a 68°.

p . Ossiazobenzolo.

Lo preparammo col metodo dato da Mazzara [2] lasciando in riposo per 24 ore una miscela di fenolo, nitrato d'anilina e nitrito potassico sciolti in parecchi litri d'acqua. Separammo per filtrazione il precipitato formatosi; lo trattammo a caldo con ammoniaca diluita, che lo scioglie per la massima parte.

Per acidificazione della soluzione precipitammo l'ossiazobenzolo, che purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcool fondeva a 152°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 82,5
0,3297	0°,108	64,9	251
0,7872	0, 26	65,4	249
1,2822	0, 425	65,6	249
2,0594	0, 68	65,3	249
3,504	1, 15	64,9	251
5,160	1, 685	64,6	252
7,846	2, 25	56,7	287

Peso molecolare teorico 198.

(1) Eykman. Zeitschr. f. phys. Chemie IV, 497.

(2) Iahresbericht 1879, 465.

p. Ammidoazobenzolo.

Purificammo il prodotto del commercio con successive cristallizzazioni dall'alcool. Fondeva a 123°-124°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 82,5
0,3834	0°,140	71,9	225
0,8459	0, 305	71,0	228
1,6574	0, 595	70,7	229
2,715	0, 99	71,8	226
4,337	1, 59	72,2	225
5,790	2, 075	70,6	230

Peso molecolare teorico 197.

Determinazioni in nitrobenzolo.

Il prodotto proveniente dalla fabbrica Kahlbaum era sufficientemente puro. Tuttavia lo distillammo frazionatamente (dopo averlo lasciato diversi giorni in contatto con cloruro di calcio). Raccogliemmo il liquido che passava a 206°,5-207° alla press. di 756 mm. Cristallizzammo frazionatamente per due volte il distillato, ed ottenemmo così un liquido debolmente colorato che dopo solidificazione fondeva a 5°,2 (Mitscherlich + 3°). La depressione costante di tale corpo fu determinata prima da Raoult (1) che la trovò uguale a 70, poscia da Manuelli e Carlinfanti (2) che la ritengono uguale a 69, numero che più si approssima al valore calcolato dal calore latente di fusione. (Petterson (3) cal. 22,30). Noi adoperam-

(1) Comptes rendus 1886.
(2) Gazz. chim. 1886, II, 76.
(3) Journal. f. prakt. Chemie (2), 24, 161.

mo come costante 73,6 essendo questo il numero ottenuto in media sciogliendo nel nostro nitrobenzolo sostanze normali, cioè *naftalina* e *benzofenone*. Del resto questo valore concorda altresì con quello che si calcola dalle determinazioni di Manuelli e Carlinfanti se si tien conto solo delle esperienze fatte a basse concentrazioni, che sono quelle che per noi presentano maggior interesse.

Naftalina $C_{10}H_8 = 128$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Media
0,3945	0°,245	79,4	
1,2493	0, 732	75,0	74,8
2,685	1, 47	70,0	

Benzofenone $C_{13}H_{10}O = 182$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Media
0,3623	0°,15	75,3	
1,160	0, 46	72,2	72,4
2,272	1, 02	69,8	

o. Nitrofenolo $C_6H_5NO_3 = 139$.

Fu cristallizzato dall'acqua; fondeva a 45°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 73,6
0,5201	0°,26	69,5	147
1,119	0, 55	68,3	149
2,378	1, 12	65,4	156
4,542	2, 11	64,5	158

m . Nitrofenolo $C_6H_5NO_3 = 139$.

Fu cristallizzato dall'acqua ; fondeva a 94°-95°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 73,6
0,3520	0°,145	57,2	178
0,9794	0, 39	55,3	184
1,8093	0, 71	54,5	187
3,037	1, 185	54,2	188
5,165	2, 01	54,0	189
6,797	2, 63	53,7	190

p . Nitrofenolo $C_6H_5NO_3 = 139$.

Fondeva dopo purificazione a 111°,8 (Wagner 114° [1], Mills 111°,4 [2]).

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 73,6
0,3696	0°,123	46,2	221
0,8495	0, 278	45,4	225
1,6026	0, 49	42,3	240
2,761	0, 80	40,2	254
4,415	1, 245	39,2	261
7,037	1, 94	38,3	267

(1) Berichte 7, 77.
(2) Phil. Mag. (5), 14, 27.

o . Nitranilina $C_6H_6N_2O_2 = 138$.

Fondeva a 71°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 73,6
0,3238	0°,16	68,2	149
0,9611	0, 435	62,6	162
1,6977	0, 70	56,9	178
2,855	1, 13	54,6	185
5,340	1, 99	51,4	197

m . Nitranilina $C_6H_6N_2O_2 = 138$.

Fu purificata dall'alcool. Fondeva a 111°,5 (Körner 109°,9 — Hubner 114° ([3]).

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 73,6
0,3986	0°,193	66,8	152
1,008	0, 465	63,7	159
2,002	0, 90	62,0	163
3,820	1, 68	60,6	167
7,114	2,92	56,6	179

([3]) Liebig's annalen 208, 298.

p. Nitranilina $C_6H_6N_2O_2 = 138$.

Punto di fusione 147°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 73,6
0,3900	0°,195	69,0	147
0,9422	0, 450	65,9	154
1,663	0, 77	69,9	158
2,849	1, 255	60,8	167
4,804	2, 05	58,9	172

Esiste dunque una differenza non molto sentita è vero tra i valori della depressione trovati colle nitraniline e quelli trovati invece con sostanze normali; e tale differenza la riteniamo dovuta in tutti e tre i casi alla separazione nell'atto del congelamento di solvente e sostanza sciolta. Questa nostra supposizione poi viene avvalorata dai risultati che Manuelli e Carlinfanti ottennero studiando il comportamento degli alcaloidi in nitrobenzolo. Essi ottennero per l'anilina e dimetilanilina i seguenti risultati:

Anilina $C_6H_8N = 93$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.
0,5723	0°,49	79,60
1,8687	1, 45	72,07
3,8980	2, 77	66,03
7,1785	4, 87	63,05
11,0633	7, 17	60,26

Dimetilanilina $C_8H_{11}N = 121$.

Concentrazione	Abbass. term.	Depress. molec.
1,1829	0°,67	71,51
2,5859	1, 47	68,72
5,5555	3, 09	67,27
12,1739	6, 29	62,43

È evidente quindi che le tre nitraniline sciolte in nitrobenzolo si comportano in modo diverso da quello delle altre ammine primarie in tale solvente e questa anomalia non può quindi, secondo noi, ricevere alcun'altra spiegazione all'infuori di quella della separazione di soluzione solida.

Pel fenolo ordinario i citati autori ottennero in nitrobenzolo i seguenti risultati:

Fenolo $C_6H_6O = 98$.

1,0726	0°,87	76,2
2,3147	1, 68	68,1
3,7041	2, 50	63,3
5,9180	3, 90	61,9
8,3685	5, 13	57,5

Confrontando ora tale comportamento con quello dei tre nitrofenoli si vede, che mentre il *meta* ed il *para* presentano anomalia molto ben spiccata, l'*orto* invece ha comportamento molto simile a quello del fenolo ordinario; in tal caso quindi non è possibile asserire che abbia luogo la formazione di soluzione solida e tale

fatto si troverebbe perciò in accordo con quello riscontrato da Paternò per il paraxilenol in paraxilene.

Determinazioni in dinitrobenzolo.

Il dinitrobenzolo ordinario che si trova in commercio è quello che contiene i due residui nitrici in posizione *meta*. Il prodotto di Kahlbaum era ben cristallizzato in aghi leggermente colorati in giallo e fondeva a 90°,5. Lo adoperammo quindi senza ulteriore purificazione dopo averlo però tenuto per diverse ore in stufa riscaldata a 80°-85°. La depressione molecolare di questo solvente è uguale a 98.

Fra i sei dinitrofenoli possibili dovevamo scegliere uno di quelli i cui residui nitrici sono in posizione *meta*. L'unico dinitrofenolo che si trova in commercio ha per punto di fusione 113°-114° che rimane sempre tale anche dopo successive cristallizzazioni del prodotto dall'acqua. Tale punto di fusione coincide con quello del 2-4 Dinitrofenolo, che è infatti tra i 6 derivati quello più facilmente accessibile e più studiato. Questo derivato contiene dunque l'OH in posizione *orto* rispetto ad uno dei residui nitrici.

2-4 Dinitrofenolo $C_6H_4N_2O_5 = 184$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molecolare K = 98
0,3547	0°,190	98,5	183
0,8379	0, 448	98,3	183
0,9919	0, 525	97,4	185
1,634	0, 145	95,1	189
3,237	1, 66	94,3	191
6,438	3, 23	92,3	195

La dinitranilina a nostra disposizione corrispondeva pei suoi caratteri alla 2-4 dinitranilina. Cristallizzata dall'alcool fondeva a 182°.

2-4 Dinitranilina $C_6H_5N_3O_4 = 183$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molecolare K = 98
0,4577	0°,175	69,9	256
1,054	0, 345	59,9	299
2,322	0, 65	51,2	350
4,001	1, 04	47,5	377
6,415	1, 48	42,2	423
9,598	1, 91	36,4	492

Si ha dunque anche per il 2-4 Dinitrofenolo un comportamento del tutto normale, mentre invece il derivato ammidato corrispondente dà valori completamente anormali.

Determinazioni in paraxilene ([1]).

Paternò, come già abbiam detto, trovò che il p. xilenolo era perfettamente normale sciolto in paraxilene, perciò non ci rimaneva da studiare che il comportamento della paraxilidina.

([1]) Il Dott. Bruni avendo posto a nostra disposizione l'etere dimetilico dell'idrochinone, che differisce dal p. xilene per duo atomi di ossigeno, ci porse l'occasione di studiarne il comportamento crioscopico che riuscì perfettamente normale.

Etere dimetilico dell'idrochinone $C_8H_{10}O_2 = 138$.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molec. K = 43
0,9561	0°,30	137
1,7918	0, 56	138
3,3174	1, 06	135

p . *Xilidina* $C_8H_{11}N = 121$.

La purificammo per distillazione frazionata: temperatura d'ebullizione 213°,7 a 764 mm.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molecol.	Peso molecolare K = 43
0,5466	0°,185	40,9	127
1,402	0, 47	40,5	128
2,712	0, 90	40,1	129
3,829	1, 235	39,0	133
5,140	1, 64	38,6	135
7,734	2, 42	37,8	137

Si ottengono quindi pesi molecolari solo un po' più alti dei teorici; l'anomalia però riesce più evidente se si confrontano i numeri da noi ottenuti, con quelli forniti a Paternò e Montemartini [1] dall'anilina ed altre ammine nello stesso solvente.

Determinazioni in acetofenone.

La depressione molecolare di questo solvente fu determinata per via sperimentale da Garelli e Montanari [2] che la ritennero uguale a 56,5. Purificammo il composto per distillazione frazionata, raccogliendo la porzione che passava tra i 198° e 199. Facemmo congelare parzialmente il distillato, separando poi per decantazione i cristalli dalla parte ancor liquida. Ottenemmo così un prodotto che fondeva esattamente a 19°,5. (Staedel 20°,5).

(1) Gazz. chim., 1894, II, 200.
(2) Gazz. chim. loco citato.

p . Acetilfenolo.

Preparammo il p . ossiacetofenone trattando il p . amminoacetofenone in soluzione acida con nitrito sodico, seguendo le norme indicate da Klingel ([1]). Lo cristallizzammo dall'alcool acquoso : ottenemmo un prodotto che fondeva a 107°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molecolare K = 56,5
0,8233	0°,25	41,3	186
1,730	0, 53	41,6	184
2,881	0, 85	40,1	191
4,224	1, 23	39,6	194
6,274	1, 78	38,5	199

Peso molecolare teorico $C_8H_8O_2$ = 136.

p . Amminoacetofenone.

Preparammo questo derivato col metodo di Klingel ([2]), condensando l'anilina con anidride acetica, in presenza di cloruro di zinco. Trattammo la massa semisolida ottenuta, con HCl per scomporre l'ammide acida formatasi, e dopo parecchie ore di ebullizione, aggiungemmo soda caustica fino a completa soluzione dell'idrato di zinco formatosi. Dalla massa oleosa separantesi, eliminammo l'anilina libera per distillazione in corrente di vapor d'acqua e dal residuo per ripetuti trattamenti con acqua bollente, potemmo estrarre tutto l'ammidoacetofenone contenutovi. che si separa in squamette cristalline per concentrazione della soluzione acquosa. Purificammo il prodotto con successive cristallizzazioni dall'alcool. Fondeva a 106°.

([1]) Berichte XVIII, 2688-2691.

([2]) Berichte XVIII, 2688-2691.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molecoiare K = 56,5
0,4211	0°,19	60,9	125
0,8591	0, 38	59,7	127
1,099	0, 48	58,9	129
2,405	0, 99	55,5	137
4,665	1, 84	53,2	143

Peso molecolare teorico C_8H_9NO = 135.

Mentre dunque le soluzioni di p. acetilfenolo in acetofenone si comportano in modo affatto anomalo, quelle del corrispondente derivato ammidato danno valori normali.

DETERMINAZIONI IN TRIFENILMETANO.

In questo solvente, del quale fu già data la costante (vedi pagina 283) abbiamo sciolto il trifenilcarbinol che, purificato per cristallizzazione dal benzolo, fondeva a 159°.

Trifenilcarbinol $C_{19}H_{16}O$ = 260.

Concentrazione	Abbass.termom.	Depress. molec.	Peso molecolare K = 124,5
0,8326	0°,35	109,2	296
1,634	0, 72	114,6	282
2,785	1, 22	113,9	284
4,850	2, 18	116,8	277

L'anomalia sussiste anche in questo caso molto interessante,

giacchè l'ossidrile è attaccato ad un atomo di carbonio non facente parte del nucleo.

Determinazioni in acido acetico.

Speciale interesse presenta poi lo studio delle soluzioni di acido glicolico in acetico. Per le sostanze della serie grassa, e sopratutto per queste due di composizione così semplice, nulla si sapeva intorno alla modificazione, che produce nella molecola la sostituzione di un ossidrile ad un atomo di idrogeno.

L'esperienza ha dimostrato che anche per tali sostanze detta modificazione non deve essere rilevante, perchè l'acido acetico e il glicolico si disciolgono reciprocamente allo stato solido.

Acido glicolico $C_2H_4O_3 = 76$.

Purificato per cristallizzazione dall'etere, fondeva a 78°.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molecolare K = 39
0,6571	0°,25	28,9	102
1,619	0, 63	29,5	100
2,888	1, 12	29,4	100
4,658	1, 78	29,0	102
7,046	2, 56	27,6	107

Non fu possibile eseguire determinazioni crioscopiche in benzofenone. Questo corpo, come il mentolo ed altri, dà fortissimi sovraraffreddamenti e in ispecie quando vien riscaldato per qualche tempo, assume difficilmente lo stato cristallino anche dopo l'aggiunta di cristalli. Non riuscimmo a trovare con sostanze normali, un valore della costante che si avvicinasse a quello proposto da Eykman (1). Quando poi al benzofenone si aggiunge il p. benzoil-

(1) Zeitschr. f. phys. Chemie IV, 504.

fenolo si ottengono miscele che fuse si mantengono ancora liquide a -10^{0} circa. Tali proprietà del benzofenone furono confermate da recenti studi di Schaum [1] e specialmente fu posta in rilievo la sua attitudine ad assumere degli stati labili e metastabili.

Tuttavia tra il benzofenone ed il p. benzoilfenolo sembra sussistere la regola morfotropica del Groth secondo la quale l'ossidrile non altera il grado di simmetria ma i rapporti assiali in una sola direzione.

Di fatto E. Wickel [2] dà per il benzofenone il rapporto parametrico

$$a : b : c = 0,8511 : 1 : 0,6644$$

Il Dott. Boeris, che ha avuto la gentilezza di misurare il p. benzoilfenolo inviatogli, trova il rapporto parametrico

$$a : b : c = 0,91822 : 1 : 1,29007$$

il quale, assumendo una speciale orientazione diventa:

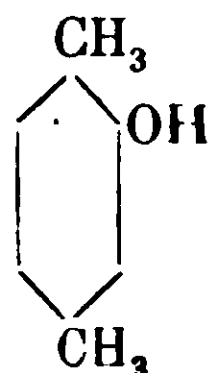
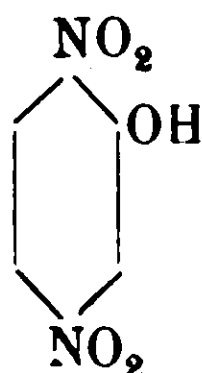
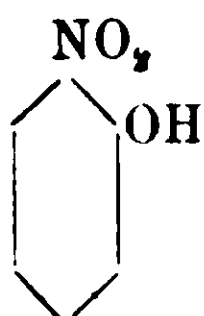
$$a : b : c = 1,08901 : 1 : 0,64503$$

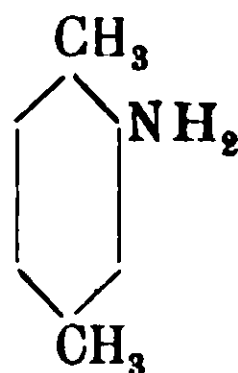
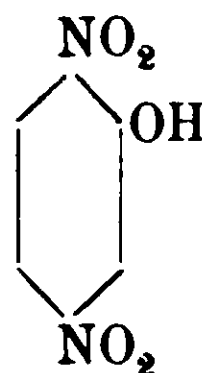
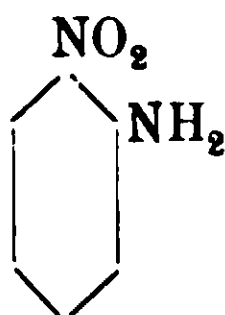
La verificazione sperimentale delle nostre previsioni, se non si può dire completa è però certo molto soddisfacente. In genere si conferma che i corpi, appartenenti a gruppi molto diversi, quando differiscono dai solventi per un solo ossidrile o per un ammino sostituito ad un atomo di idrogeno, hanno marcata tendenza a formare col solvente soluzione solida. Le anomalie crioscopiche osservate sono talora molto manifeste, tal'altra poco; ma in tutti i casi sarebbe difficile trovare per esse una spiegazione soddisfacente se non ricorrendo all'ipotesi della formazione di soluzione solida.

Sui quindici casi esaminati in queste esperienze, si contano però tre eccezioni: due di esse sono rappresentate dal comportamento

(1) Zeitschr. f. phys. Chemie XXV, 722.
(2) Zeitschr. f. Kryst., XI, 80.

normale dell'ortonitrofenolo in nitrobenzina e del 2-4 dinitrofenolo in m. nitrobenzolo. Ora facciamo notare che, relativamente alla posizione occupata nel nucleo dai sostituenti, i due corpi corrispondono al paraxilenolo, che è esso pure normale in soluzione di paraxilene, come dimostrò Paternò.

NO_2 — OH | NO_2 — OH — NO_2 | CH_3 — OH — CH_3

Presentano invece la prevista anomalia le due nitraniline e la xilidina

NO_2 — NH_2 | NO_2 — OH — NO_2 | CH_3 — NH_2 — CH_3

La terza eccezione alla regola summentovata è costituita dal comportamento normale del p. ammidoacetofenone in acetofeaone.

Si potrebbe obbiettare che l'anomalia delle nitroaniline nel modo di esplicarsi differisce dal consueto giacchè i pesi molecolari crescono rapidamente con le concentrazioni ed il coefficiente di ripartizione del corpo fra la fase liquida e la solida, calcolato secondo la formola di Beckmann, è ben lungi dal rimanere costante. Ma tale fenomeno si osservò anche in altri casi nei quali l'anomalia crioscopica è indubbiamente causata da separazione del corpo sciolto col solvente, quali ad esempio l'acido salicilico in benzoico, il dipiridile in difenile ecc.

È interessante il comportamento anomalo del trifenilcarbinolo in trifenilmetano giacchè in tal caso l'ossidrile è sostituito per la prima volta ad un idrogeno non attaccato a carbonii del nucleo benzolico. Ma anche più notevole è l'anomalia crioscopica dell'acido glicolico nell'acetico. Nei composti a catena aperta è la prima volta che si osserva anomalia fra sostanze differenti per un ossidrile.

Questo fatto, unito a quelli riscontrati da Bruni ed a quelli che comunicammo nella precedente nota, dimostrano che non havvi differenza sostanziale rispetto all' influenza che esercitano i sostituenti sulla variazione di configurazione, fra composti a catena chiusa e quelli a catena aperta.

Non si fecero esperienze sull'acido ammidoacetico o glicocolla, in causa della sua piccolissima solubilità nell'acido acetico. Del resto data la formola di costituzione generalmente ammessa per la glicocolla, si comprende ch'essa non presenti più alcuna analogia di configurazione con l'acido acetico.

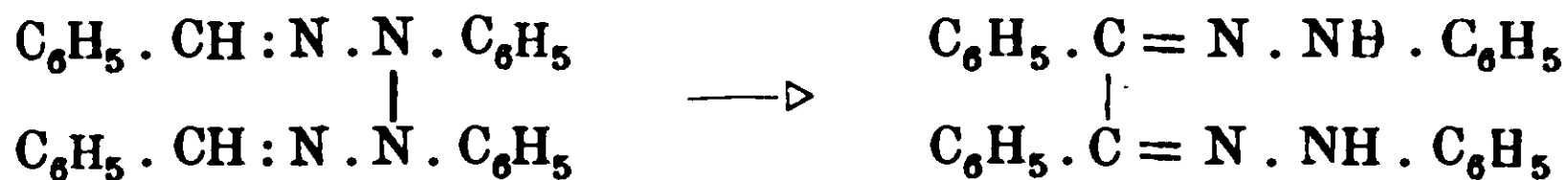
Ferrara. Laboratorio di chimica della L. Università. Luglio 1899.

Sulla sostituzione del gruppo aldeidico R . CH = col radicale benzoile nei derivati dell'idrazina [1];

di G. MINUNNI e C. CARTA-SATTA.

Le esperienze di uno di noi sul comportamento dei prodotti di ossidazione degli aldeidrazoni col cloruro di benzoile [2] hanno dimostrato, come questo corpo sia talvolta in grado di reagire con le sostanze organiche azotate anche quando queste non contengono nè idrogeno immidico o amidico nè idrogeno ossidrilico.

Infatti col dibenzaldifenilidrotetrazone il cloruro di benzoile reagisce molto facilmente. La natura dei prodotti che si formano in questa reazione varia col variare della temperatura, alla quale si opera. A 80-85° il cloruro acido provoca una trasposizione molecolare interessantissima, nella quale due atomi di idrogeno metinici diventano immidici. Dal dibenzaldifenilidrotetrazone si forma così l'osazone del benzile fus. a 225°:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_5 \\ \qquad\quad\; | \\ C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_5 \end{array}$$

In modo analogo si comporta l'idrotetrazone derivante dal piperonale, come verrà dimostrato in un prossimo lavoro.

Facendo agire il cloruro di benzoile sul dibenzaldifenilidrotetrazone a temperature più elevate, cioè a 90-95°, 95-97° e 105-107°, si ottengono rispettivamente i composti $C_{42}H_{34}N_4O_4$, $C_{26}H_{20}N_2O_3$ e $(C_{14}H_{10}N)_x$, i quali si formano evidentemente per l'azione ulteriore del cloruro acido sull'osazone del benzile che è il primo prodotto

[1] In questa nota ed in quelle seguenti comunico i risultati delle ricerche eseguita durante gli anni scolastici 1897-98 e 1898-99 nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Palermo in parte coi mezzi del Laboratorio di Chimica Farmaceutica da me diretto nell'anno scolastico 1897-98.

Sopra alcuni degli argomenti trattati avrei potuto portare un maggior contributo sperimentale, se sul principio di quest'anno non fossi stato per lungo tempo nell'impossibilità di lavorare sperimentalmente a causa delle riparazioni eseguite in questo laboratorio di chimica generale.

Minunni.

[2] Gazz. chim. ital., vol. 26, [1], pag. 451, e voi. 27, [2], pag. 277.

della reazione. Ciò è confermato dal fatto che facendo agire il cloruro di benzoile direttamente sul benzilosazone a 105-107° si ottiene un corpo$(C_{14}H_{10}N)_x$ identico a quello che si forma dall' idrotetrazone.

In questi ultimi due anni abbiamo continuato le ricerche sul comportamento degli idrotetrazoni coi cloruri acidi e contemporaneamente abbiamo sottoposto all'azione del cloruro di benzoile sostanze azotate di altra natura non contenenti nè idrogeno immidico nè idrogeno ossidrilico. In questa nota comunichiamo una parte dei risultati ottenuti colle aldazine

$$R.CH = N - N = CH.R$$

che si ottengono, come è noto, facilmente, facendo agire il solfato di idrazina in soluzione acquosa sulle aldeidi.

Le prime esperienze furono eseguite colla furfuralazina

$$C_4H_3O.CH = N - N = CH.C_4H_3O$$

che non era conosciuta e fu preparata da noi nel modo ora indicato. Questa sostanza alla temperatura del bagno maria bollente si scioglieva con facilità nel cloruro di benzoile; la massa si colorava intensamente in bruno-verdastro, ma non si svolgeva traccia di acido cloridrico. Versando in acqua, precipitava un olio pesante nero, che per aggiunta di carbonato sodico rapidamente si rapprendeva in una massa carboniosa, da cui si estrasse con alcool na sostanza cristallizzata in aghi bianchissimi fusibili a 231-232°. L'analisi diede cifre corrispondenti a quelli richiesti dalla formola

$$C_{14}H_{12}N_2O_2$$

Il liquido acquoso primitivo, da cui si era separato il prodotto grezzo della reazione, emanava un forte odore di aldeide ed infatti trattato con soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina dava un idrazone che al suo punto di fusione fu riconosciuto per furfuralfenilidrazone.

Se in luogo di operare nel modo suindicato, si riscalda il miscuglio di furfuralazina e cloruro di benzoile soltanto a 75°, si ottiene anche una massa oleosa, omogenea, bruno-verdastra, dalla

quale però per raffreddamento si separa in cristalli l'azina inalterata riconoscibile al suo punto di fusione. Si si tratta invece con acqua prima che incominci a separarsi l'azina e si agita fortemente, si avverte dopo pochi minuti l'odore di aldeide. L'olio denso, bruno-verdastro si rapprende rapidamente in una massa cristallina, da cui mediante opportuni trattamenti si estrae una sostanza che dall'alcool si separa in aghi appiattiti giallognoli, fusibili a 178-179°. La composizione di questo corpo corrisponde alla formola

$$C_{12}H_{10}N_2O_2$$

Si constatò inoltre che esso si forma con maggior rendimento operando a temperatura ordinaria, cioè agitando fortemente in una bevutina ed in presenza di acqua un miscuglio di parti eguali di furfuralazina e di cloruro di benzoile. Sul princpio si forma una massa semisolida, omogenea che a poco a poco si solidifica completamente. Dopo mezz'ora circa di agitazione l odore del cloruro di benzoile scompare completamente, mentre è marcatissimo l'odore aldeidico.

I dettagli di queste diverse esperienze verramo comunicate insieme ai dati analitici in una prossima nota, in cui descriveremo alcune altre nuove aldazine aromatiche ed il loro comportamento col cloruro di benzoile.

Qui aggiungiamo che anche la benzalazina

$$C_6H_5 . CH = N - N = CH . C_6H_5$$

reagisce facilmente col cloruro di benzoile.

Operammo anche in questo caso a temperatura ordinaria, a 75° ed in b. m. bollente. Stemperando in un mortaio con poca acqua un miscuglio di 2 gr. di benzalazina e 3 gr. di cloruro di benzoile, la massa oleosa che si forma, a poco a poco si rapprende in cristalli e dopo alcune ore si solidifica completamente; il cloruro di benzoile in parte entra in reazione ed in parte si trasforma in acido benzoico che viene eliminato lavando ripetutamente il prodotto della reazione con acqua bollente. Nel liquido acquoso primitivo si sente fortemente l'odore di aldeide benzoica

che fu isolata allo stato di benzalfenilidrazone, il quale dopo una cristallizzazione dall'alcool fondeva a 155°.

Il prodotto solio della reazione fu purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'alcool bollente, da cui si separava in aghi bianchissimi e splendnti.

L'analisi di questa sostanza diede i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1933 d sostanza fornirono gr. 0,5303 di anidride carbonica e gr. 0,0974 di acqua.

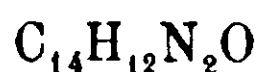
II. Gr. 0,2191 d sostanza fornirono gr. 0,6018 di anidride carbonica e gr. 0,1088 di acqua.

III. Gr. 0,1901 di sostanza diedero cc. 21,4 di azoto misurati alla pressione di 762,5 mm. ed alla temperatura di 27,5°.

In 100 parti:

	trovato		
	I.	II.	III.
Carbono	74,82	74,90	—
Idrogeno	5,59	5,51	—
Azoto	—	—	12,43

Questi numeri conducono alla formola

$$C_{14}H_{12}N_2O$$

per la quale si calcola per cento:

Carbonio	168	75,00
Idrogeno	12	5,35
Azoto	28	12,50
Ossigeno	16	7,15
	224	100,00

La sostanza analizzata si scioglieva facilmente nel cloroformio ed a caldo anche nell'alcool. Il suo punto di fusione costante fu trovato 202,5 - 203,5°; la sostanza fuse senza decomposizione.

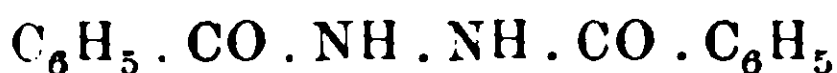
La benzalazina si scioglie facilmente nel cloruro di benzoile già

a 70° dando un liquido giallognolo, che versato in acqua fornisce aldeide benzoica ed il composto fusibile a 202,5 - 203,5° insieme ad acido benzoico proveniente dalla decomposizione dell'eccesso di cloruro di benzoile. Lo stesso risultato si ottiene riscaldando il miscuglio di benzalazina e cloruro di benzoile in un bagno maria bollente per circa 3 ore e versando poi in acqua; solo che in quest' ultimo caso si formano in maggiore quantità prodotti resinosi. Da due grammi di benzalazina si ebbero gr. 1,25, gr. 1,2 e gr. 0,92 di sostanza fusibile a 202,5-203,5° operando rispettivamente a temperatura ordinaria, a 75° ed a 100°.

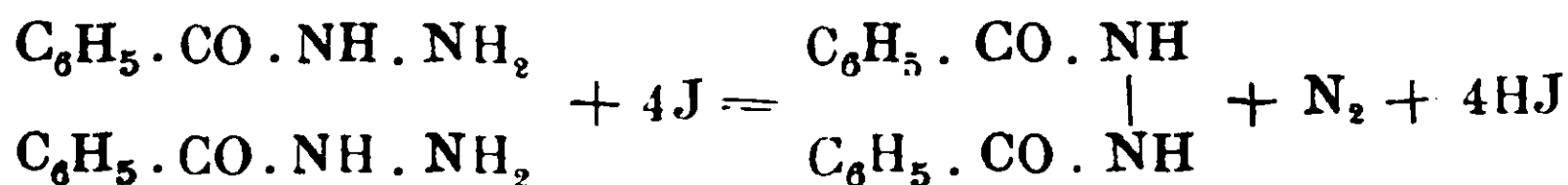
A differenza della furfuralazina, la benzalazina non fornisce dunque col cloruro di benzoile nelle condizioni suindicate che un solo composto.

Confrontando i punti di fusione dei composti da noi ottenuti dalle due aldazine con quelli dei derivati dell'idrazina finora preparati, abbiamo potuto facilmente riconoscere la costituzione delle nostre sostanze e chiarire così l'andamento della reazione fra il cloruro di benzoile e le aldazine.

Dei tre composti da noi ottenuti fusibili rispettivamente a 231-232°, 202,5-203,5° e 178-179° solo quest' ultimo è nuovo.

Il primo, quello fusibile a 232°, non è altro che la *dibenzoil-idrazina simmetrica*

$$C_6H_5 . CO . NH . NH . CO . C_6H_5$$

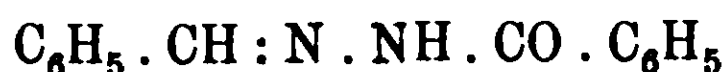
già preparata da Curtius [1] per riscaldamento della benzidrazide (monobenzoilidrazina) a 180° e da G. Struve [2] riscaldando a ricadere la benzidrazide con benzoato d'etile in soluzione alcoolica concentrata, oppure ossidando la benzidrazide con ossido di mercurio o jodio. Quest' ultima reazione procede secondo l' equazione

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . NH . NH_2 \\ C_6H_5 . CO . NH . NH_2 \end{matrix} + 4J = \begin{matrix} C_6H_5 . CO . NH \\ | \\ C_6H_5 . CO . NH \end{matrix} + N_2 + 4HJ$$

L' identità del composto da noi ottenuto dalla furfuralazina

[1] Berichte, 23, 3029.
[2] Journal für prak. Chem. [2], 50, 299.

colla dibenzoilidrazina simmetrica è dimostrata dall' analisi, dal punto di fusione (Curtius e Struver trovarono per il loro preparato il punto di usione 233°), dalla solubilità e dalla proprietà di separarsi dall alcool in aghi di splendore setaceo formanti un' unica massa spugnosa di aspetto caratteristico.

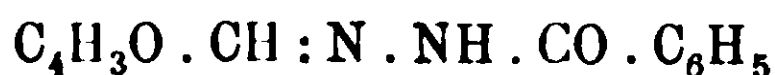
Il composto fusibile a 202,5-203,5° ottenuto per azione del cloruro di benzoile sulla benzalazina è identico alla *benzalbenzoilidrazina*.

$$C_6H_5 . CH : N . NH . CO . C_6H_5$$

preparata per la prima volta da Struve [1] per azione dell'aldeide benzoica sulla monobenzoilidrazina. Il punto di fusione, i risultati dell' analisi, la forma cristallina e la solubilità dimostrano anche in questo caso in modo evidente l' identità dei due composti.

Questi fatti permettono anzitutto di stabilire la costituzione del composto

$$C_{12}H_{10}N_2O_2$$

fusibile a 178-179° ottenuto facendo agire a temperatura ordinaria in presenza di acqua il cloruro di benzoile sulla furfuralazina, cioè nelle stesse condizioni, nelle quali si forma la benzalbenzoilidrazina dalla benzalazina. Il composto fusibile a 178-179° deve essere considerato come il derivato idrazinico dell' aldeide furfurica corrispondente alla benzalbenzoilidrazina, cioè come *furfuralbenzoilidrazina*

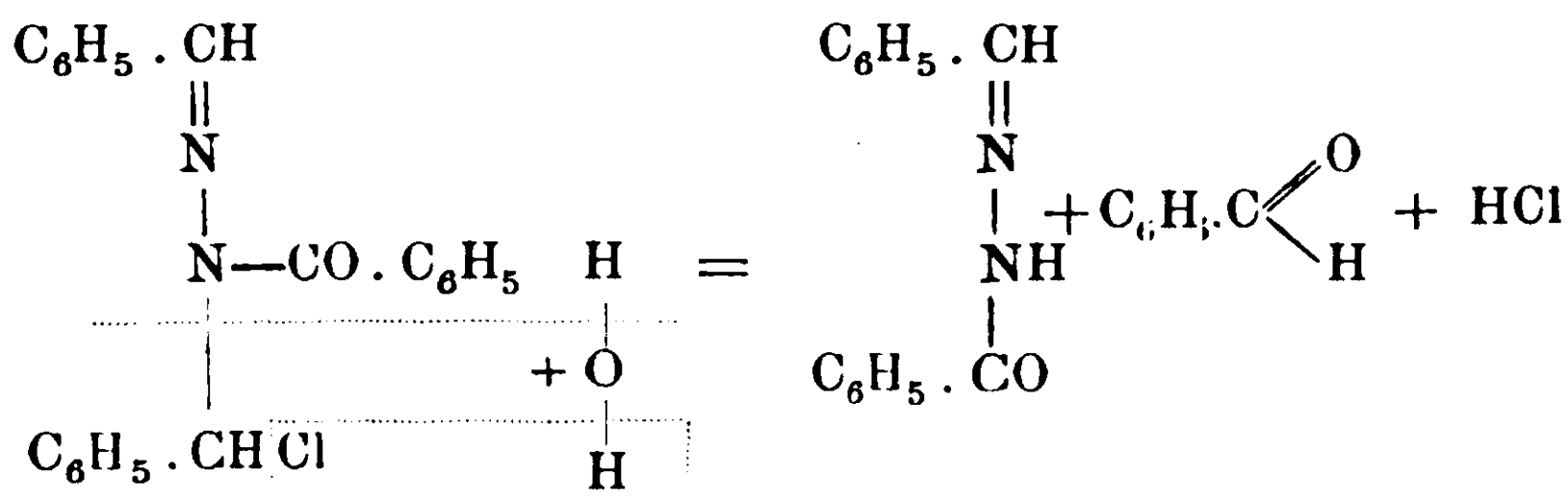
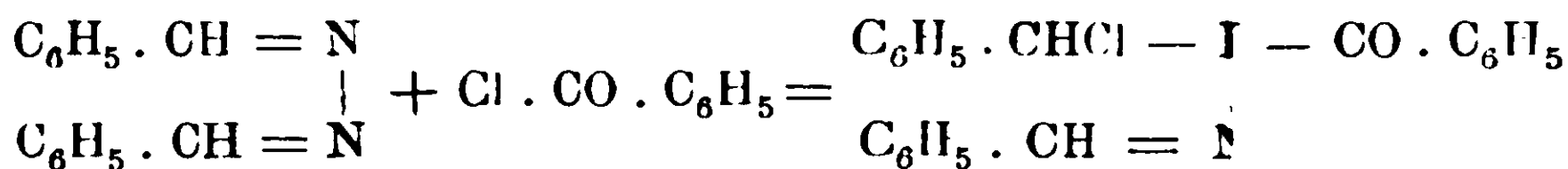
$$C_4H_3O . CH : N . NH . CO . C_6H_5$$

La furfuralazina e la furfuralbenzoilidrazina da noi ottenute rappresentano i primi derivati idrazinici conosciuti dell' aldeide furfurica.

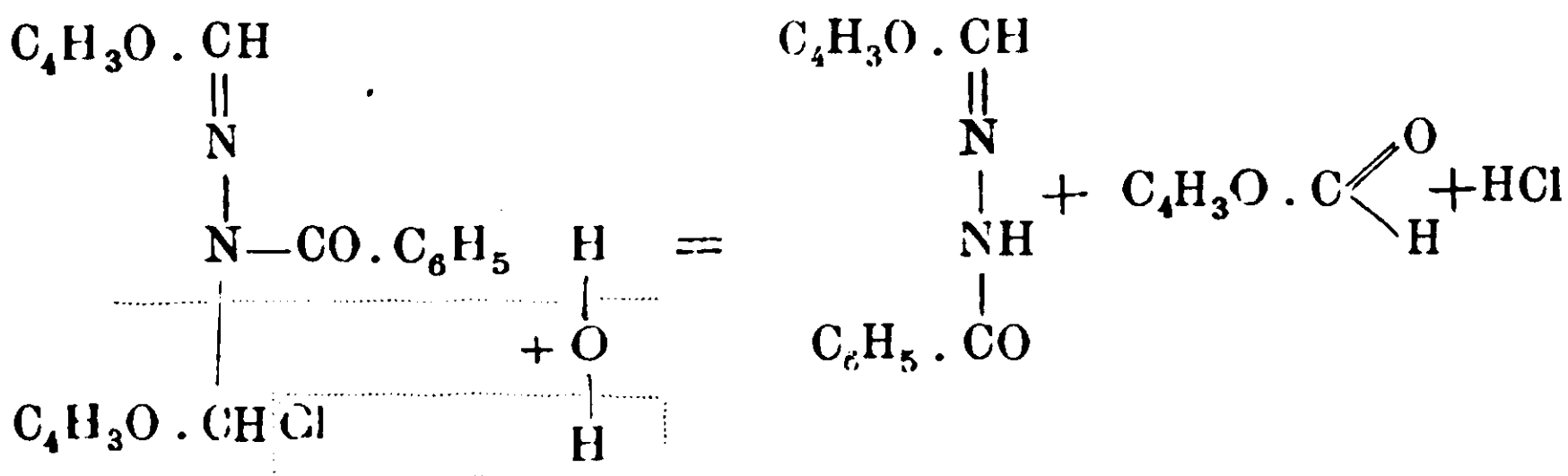
Chiarita la natura dei tre composti, è facilissimo farsi un' idea esatta dell' andamento della reazione fra il cloruro di benzoile e le aldazine. Questa reazione procede evidentemente in due fasi, nella prima delle quali si forma un prodotto di addizione dell'al-

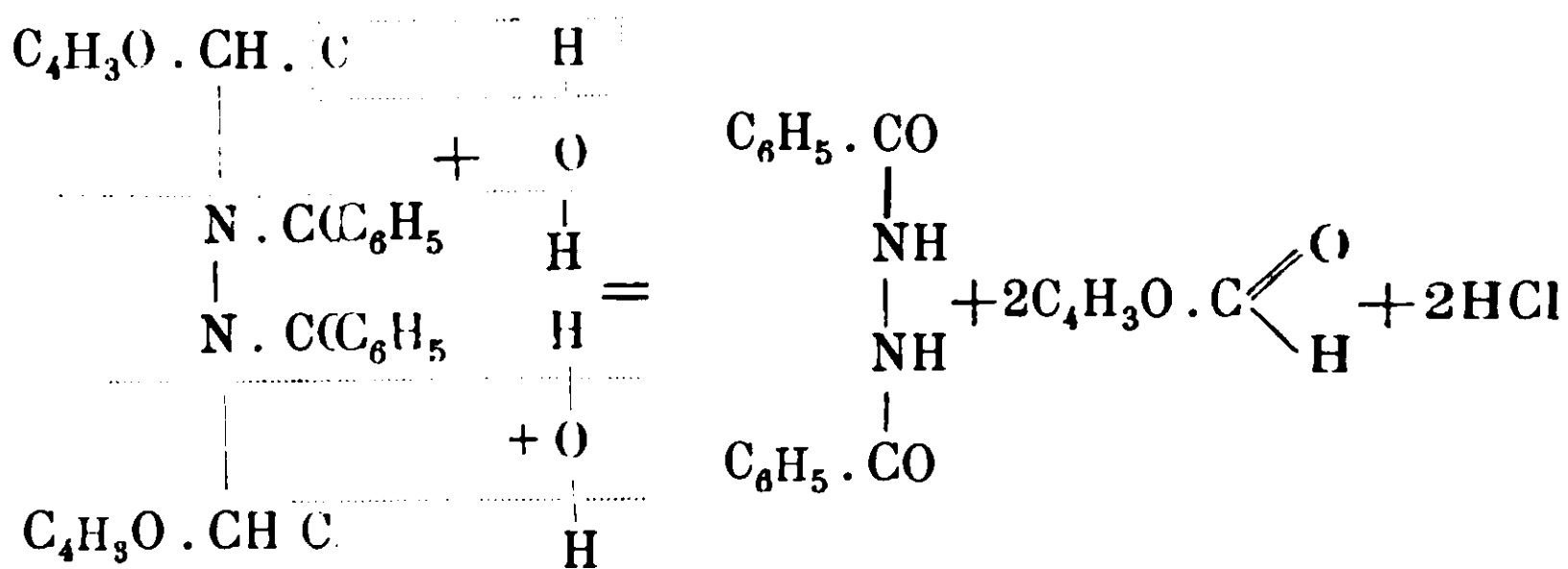
[1] Journal f. prakt. Chem., [2], 50, 301.

dazina col cloruro di benzoile, prodotto che per azione dell'acqua si scinde in un derivato benzoilico ed in aldeide. Colla benzalazina la reazione procede secondo le equazioni

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH = N \\ \qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5 . CH = N \end{array} + Cl . CO . C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 . CHCl - N - CO . C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 . CH = N \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; N \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; N - CO . C_6H_5 \quad H \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad + O \\ C_6H_5 . CHCl \qquad\qquad\quad H \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; N \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; NH \\ \qquad\;\; | \\ C_6H_5 . CO \end{array} + C_6H_5 . C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} + HCl$$

Nel caso della furfuralazina dapprima si forma a temperatura ordinaria un prodotto di addizione di una molecola di cloruro di benzoile ad una molecola di aldazina, prodotto che con acqua fornisce furfuralbenzoilidrazina (fusibile a 178-179°), aldeide furfurica ed acido cloridrico:

$$\begin{array}{l} C_4H_3O . CH \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\quad\;\; N \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; N - CO . C_6H_5 \quad H \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad + O \\ C_4H_3O . CHCl \qquad\qquad\quad H \end{array} = \begin{array}{l} C_4H_3O . CH \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\quad\;\; N \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; NH \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . CO \end{array} + C_4H_3O . C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} + HCl$$

Operando a 100° la furfuralazina addiziona due molecole di cloruro di benzoile, formando un prodotto che con acqua dà dibenzoilidrazina fusibile a 232-233°, due molecole di furfurolo e due molecole di acido cloridrico:

$$\begin{array}{l} C_4H_3O\,.\,CH\,.\,C \quad\quad H \\ \quad\quad\quad\quad + \quad O \\ \quad N\,.\,C(C_6H_5 \quad H \\ \quad N\,.\,C(C_6H_5 \quad H \\ \quad\quad\quad\quad + \quad O \\ C_4H_3O\,.\,CH\,C \quad\quad H \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CO \\ | \\ NH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5\,.\,CO \end{array} + 2C_4H_3O\,.\,C\begin{array}{l}\nearrow O \\ \searrow H\end{array} + 2HCl$$

Nell' azione del cloruro di benzoile sulle aldazine in **presenza** di acqua avviene dunque con grande facilità la sostituzione di uno o di entrambi i residui aldeidici $R\,.\,CH =$ con altrettanti radicali benzoilici Questa interessante sostituzione, per quanto noi sappiamo, non era stata finora osservata in nessun altro caso. **La** nuova reazione potrà in certi casi essere utilizzata con **vantaggio** per la preparazione dei derivati idrazinici dalla formola

$$R\,.\,CH = N - NH - CO\,.\,C_6H_5.$$

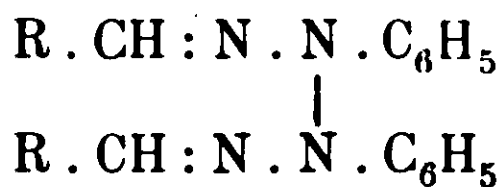
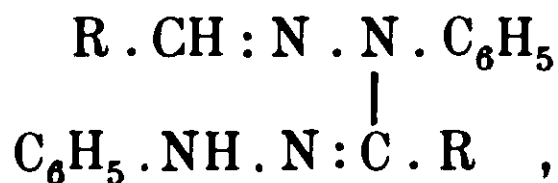
Così ad esempio per ottenere la benzalbenzoilidrazina $C_6H_5\,.\,CH\,.\,N\,.\,NH\,.\,COC_6H_5$ è da preferirsi il nostro metodo a **quello** finora seguito, che consiste nel fare agire l' aldeide benzoica **sulla** benzidrazide, dappoichè la preparazione di quest' ultima **sostanza** richiede l' impiego dell' idrato di idrazina, il quale costa **molto di** più del solfato.

Le esperienze che abbiamo finora istituito sembrano dimostrare, come fra i derivati idrazinici delle aldeidi solamente le **aldazine** siano capaci di subire la trasformazione in derivati benzoilici **con** sdoppiamento di aldeide.

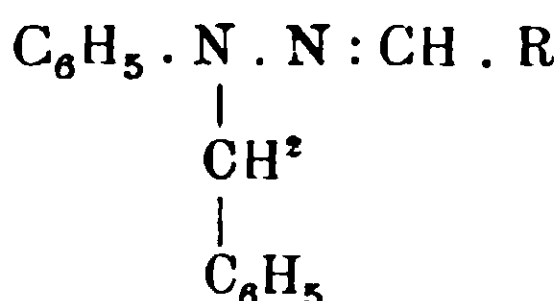
I fenilidrotetrazoni

$$\begin{array}{l} R\,.\,CH : N\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\, | \\ R\,.\,CH : N\,.\,N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

ed i deidrofenilidrazoni

$$\begin{array}{r} R\,.\,CH : N\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\ | \quad\quad\;\; \\ C_6H_5\,.\,NH\,.\,N : C\,.\,R \quad\quad\;\; \end{array} \;,$$

nei quali sarebbe anche possibile la sostituzione del residuo aldeidico col benzoile, reagiscono, come fu dimostrato da uno di noi, in modo completamente diverso col cloruro di benzoile.

I derivati aldeidici dell'α-benzilfenilidrazina dalla formola generale

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, \underset{\displaystyle \begin{array}{c} | \\ CH^2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}}{N} \,.\, N:CH \,.\, R \end{array}$$

non dànno neppur essi la reazione delle aldazine. Sottoponemmo all'azione del cloruro di benzoile i prodotti di condensazione dell'α-benzilfenilidrazina coll'aldeide m-nitrobenzoica e con l'aldeide anisica, ma in nessuno dei due casi potemmo constatare lo sdoppiamento di aldeide e la formazione della benzoilbenzilfenilidrazina. Il miscuglio del prodotto di condensazione e cloruro di benzoile si trasformava in presenza dell'acqua in un olio denso che a poco a poco si rapprendeva in una massa cristallina; questa era però costituita esclusivamente da acido benzoico e prodotto primitivo. Forse anche in questi casi si forma un prodotto di addizione che con acqua si scinde nei componenti analogamente a quanto ha osservato Knorr [1] coi prodotti di addizione dell'antipirina e del metilchinaldone col cloruro di benzoile.

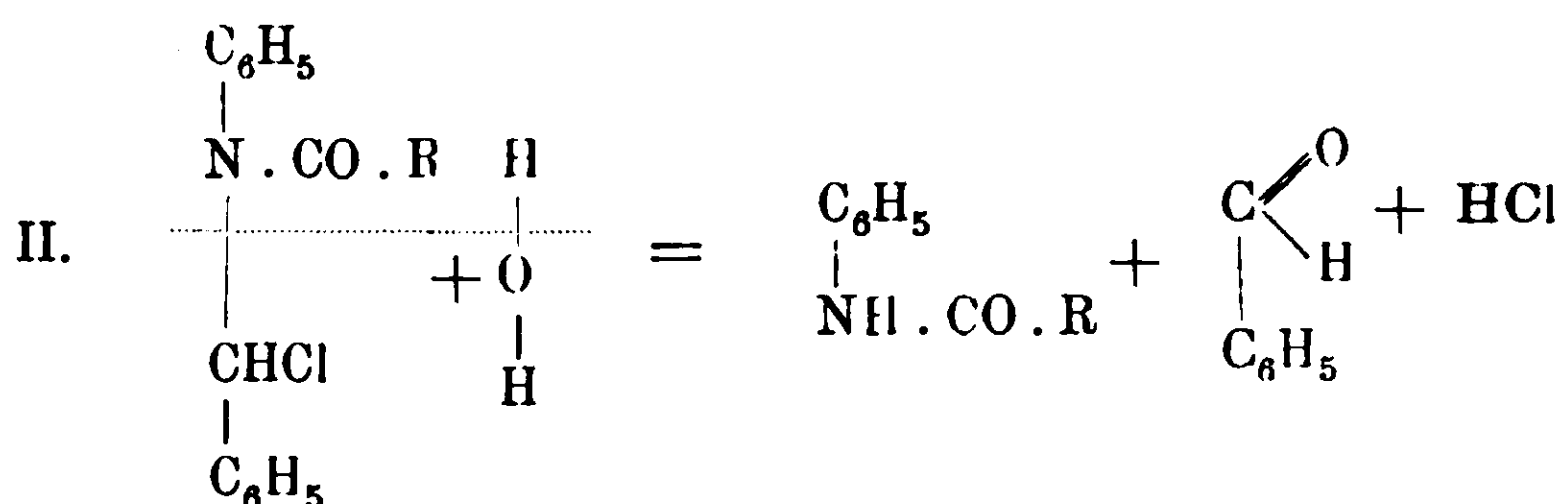
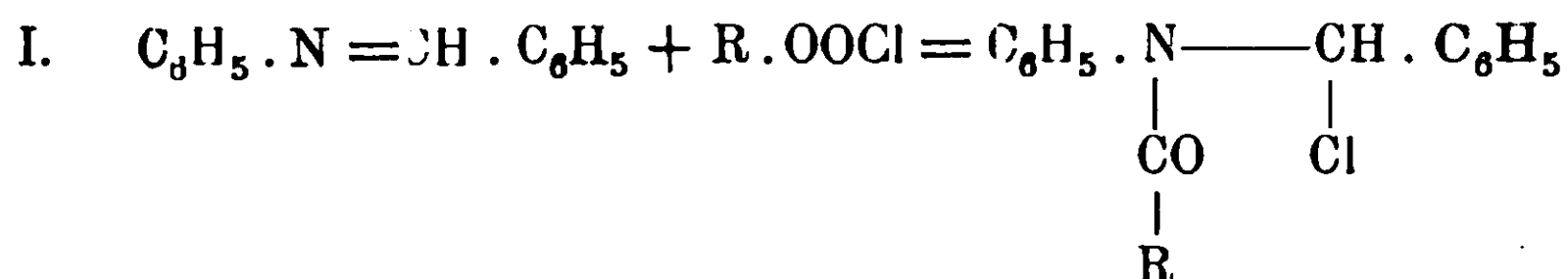
Sulla reazione fra le aldazine ed il cloruro di benzoile abbiamo in corso altre esperienze, i cui risultati saranno comunicati in una prossima nota.

Occupati a correggere le bozze di stampa di questo lavoro, riceviamo l'ultimo fascicolo dei Berichte contenente una nota sull'azione dei cloruri acidi sulla benzilidenanilina di C. Garzarolli-Thurnlackh [2], il quale trova che il comportamento della benzilidenanilina coi cloruri acidi è perfettamente analogo a quello delle aldazine da noi descritto in questa nota.

(1) Berichte, 30, 1897, pag. 927.
(2) Berichte, 32, 1899, pag. 2277.

Anche la benzildenanilina fornisce coi cloruri acidi prodotti di addizione che con acqua si scindono in anilide, aldeide benzoica ed acido cloridrio. La formazione e la scissione di questi composti avvengono econdo Garzarolli-Thurnlackh nel modo seguente:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 . N = CH . C_6H_5 + R.OOCl = C_6H_5 . \underset{\underset{\underset{R}{|}}{\overset{|}{CO}}}{N} - \underset{\overset{|}{Cl}}{CH} . C_6H_5$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 & \\ | & \\ N . CO . R & H \\ | & \\ | & + O \\ | & | \\ CHCl & H \\ | & \\ C_6H_5 & \end{matrix} \;=\; \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ NH . CO . R \end{matrix} + \begin{matrix} C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}} \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + HCl$$

Come si vede, queste equazioni corrispondono completamente a quelle, mediante le quali abbiamo interpretato la reazione fra le aldazine ed il cloruro di benzoile. Anche noi ci eravamo proposti di estendere questa reazione ai prodotti di condensazione delle amine aromatiche con le aldeidi. In seguito alla pubblicazione di Garzarolli-Thurnlackh rinunciamo a questa parte del programma, ma continueremo lo studio dell'azione dei cloruri acidi sulle aldazine e sulle chetazine. Facciamo infine rilevare che questa nostra nota era stata consegnata alla Direzione della Gazzetta Chimica fin dal 20 Settembre.

Palermo. Settembre 1899.

Sull'ossima del dibenzalacetone;

di GAETANO MINUNNI.

In una nota preliminare sull'azione dell'idrossilammina sui chetoni del tipo R . CH : CH . CO . CH : CH . R pubblicata due anni or sono in questa Gazzetta ([1]), dimostrai come il dibenzalacetone

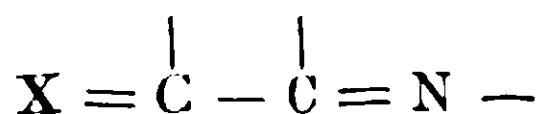
$$C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : CH . C_4H_3O ,$$

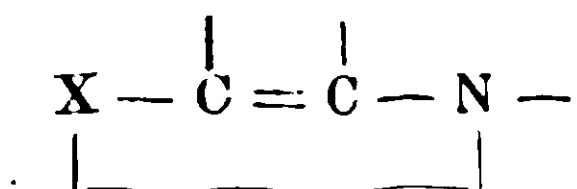
ed il composto analogo della serie furfurica, il difurfuralacetone,

$$C_4H_3O . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5 ,$$

reagiscano facilmente con l'idrossilammina fornendo dei composti ben cristallizzati, la cui composizione varia secondo le condizioni dell'esperienza.

Queste ricerche, come feci già rilevare nella nota precedente, furono intraprese nella speranza di ottenere ossime isomere da chetoni simmetrici. La scoperta di casi d'isomeria fra i derivati idrossilamminici di tali chetoni sarebbe di grande importanza per la teoria, dappoichè, come è noto, secondo l'ipotesi di Hantzsch e Werner i chetoni simmetrici non potrebbero fornire ossime isomere, mentre secondo l'ipotesi da me enunciata parecchi anni or sono l'isomeria sarebbe possibile anche fra le ossime di chetoni simmetrici, qualora esse contengano la catena

$$X = \overset{|}{C} - \overset{|}{C} = N -$$

la quale, trasformandosi per trasposizione molecolare nella catena

$$\underbrace{X - \overset{|}{C} = \overset{|}{C} - N}_{} -$$

darebbe luogo alla formazione delle isoossime. Una tale trasposizione molecolare era appunto possibile nelle ossime dei chetoni

([1]) Gazz. chim. ital. XXVII, 1897, [II], pag. 263.

simmetrici del tipo R.CH:CH.CO.CH:CH.R, i quali possono essere preparati facilmente col metodo di Claisen per condensazione delle aldeidi con l'acetone in presenza di idrato sodico o di acido solforico.

All'inizio dele mie ricerche non esisteva nella letteratura nessuna indicazione sul comportamento del dibenzalacetone con l'idrossilammina. Saggi preliminari mi dimostrarono che, operando secondo i metodi comunemente seguiti per la preparazione delle chetossime, il dibenzalacetone si trasforma in massima parte in prodotti resinosi e perciò si dovettero escogitare nuove condizioni di esperienza.

Dopo molti tentativi si riuscì ad ottenere composti ben cristallizzati, facendo agire il cloridrato di idrossilammina sul dibenzalacetone a temperatura ordinaria in presenza di alcool, oppure riscaldando a ricadere la soluzione alcoolica del chetone con cloridrato di idrossilammina ed acetato sodico. Nel primo caso, operando cioè a temperatura ordinaria, si ottiene come prodotto principale un composto fusibile a 142-144° dalla formola $C_{17}H_{15}NO$, la quale rappresenta appunto la composizione dell'ossima del dibenzalacetone; operando a caldo in presenza di acetato sodico, la reazione procede invece principalmente nel senso espresso dall'equazione

$$C_{17}H_{14}O + 2H_2NOH = C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

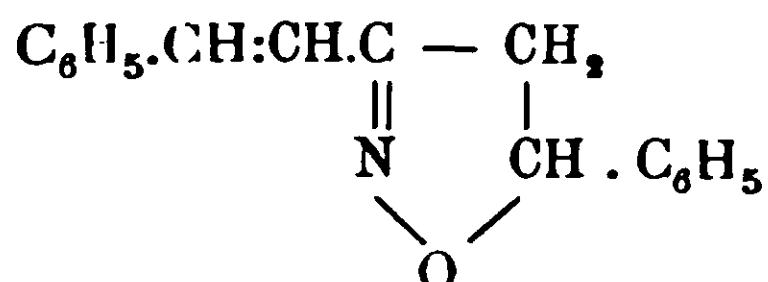
Il nuovo composto $C_{17}H_{18}N_2O_2$, anch'esso ben cristallizzato e fusibile a 200,5-202°, si può considerare come risultante dall'addizione di una molecola di idrossilammina ad una molecola di dibenzalacetonossima.

Come avevo annunziato nella nota preliminare, continuai le ricerche su questo argomento e sottoposi ad uno studio accurato il comportamento chimico dei composti suaccennati.

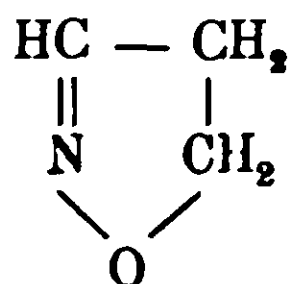
In questa nota espongo i risultati delle nuove esperienze sulla reazione fra il dibenzalacetone ed il cloridrato di idrossilammina a temperatura ordinaria; nella nota successiva tratterò invece insieme al D.r Carta-Satta dei prodotti dell'azione dell'idrossilammina sui chetoni R.CH:CH.CO.CH:CH.R in presenza di acetato sodico.

Tenendo conto della insolubilità del composto $C_{17}H_{15}NO$ negli

alcali, non credetti due anni or sono di poterlo considerare come l'ossima del dibenzalacetone. Basandomi sui risultati di altre numerose esperienze analoghe, emisi invece, s'intende colla massima riserva, l'ipotesi, che il composto in quistione fosse un derivato del diidroisossazolo costituito secondo la formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}CH.C - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad | \\ \qquad\qquad\quad N \quad CH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\ \ \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad\qquad O \end{array}$$

e formatosi dalla dibenzalacetonossima per trasposizione molecolare.

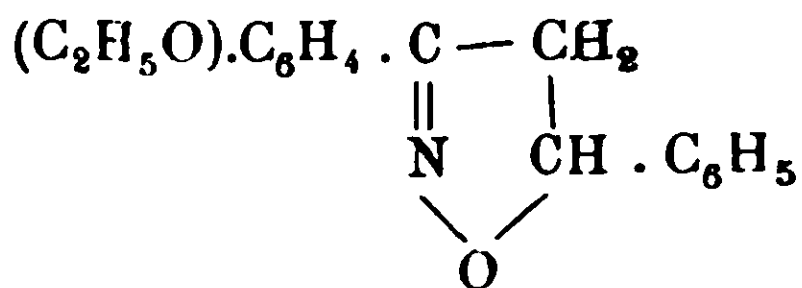
È noto infatti che i chetoni aromatici contenenti doppi legami fra gli atomi di carbonio della catena laterale ordinariamente non forniscono con l'idrossilammina le ossime normali, perchè queste per la presenza del doppio legame fra carbonio e carbonio subiscono una trasposizione molecolare, trasformandosi in composti eterociclici derivanti dal diidroisossazolo,

$$\begin{array}{l} HC - CH_2 \\ \| \qquad | \\ N \quad CH_2 \\ \ \diagdown\ \diagup \\ \quad O \end{array}$$

sostanza finora ipotetica.

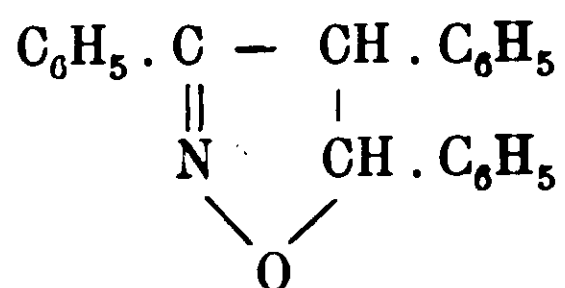
Così, per citare qualcho esempio, F. Stockhausen ed L. Gattermann [1] facendo agire l'idrossilammina libera sul chetone

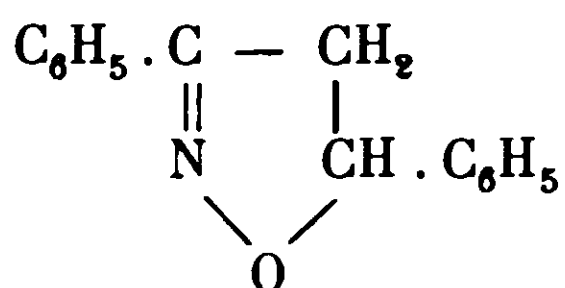
$$C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_4 . O . C_2H_5$$

ottennero invece dell'ossima un feniletossifenildiidroisossazolo,

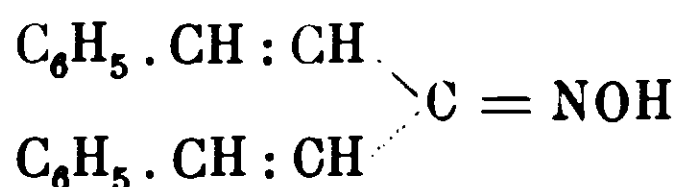
$$\begin{array}{l} (C_2H_5O).C_6H_4 . C - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad \| \qquad | \\ \qquad\qquad\qquad N \quad CH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\ \ \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \end{array}$$

[1] Berichte, 25, 1892, pag. 3535.

E. Knoevenagel ed R. Weissgerber (1) osservarono che la benzilidendesossibenzoina riscaldata con cloridrato di idrossilammina ed alcool a 180° fornisce un trifenildiidroisossazolo

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5 . C & - & CH . C_6H_5 \\ \quad \| & & \quad | \\ \quad N & & CH . C_6H_5 \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

Un derivato del diidroisossazolo fu ottenuto anche da Garelli (2) per azione dell'idrossilammina sul 3-5-Dimetil-6-benziliden-Δ_2-Keto-cicloessene (dimetil-1-3-benziliden-4-cicloessenon-5) e più di recente a Claus (3) osservò che il benzilidenacetofenone $C_6H_5 . CO . CH : CH . C_6H_5$ fornisce con l'idrossilammina, insieme ad altri corpi, l'α-γ-difenildiidroisossazolo

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5 . C & - & CH_2 \\ \quad \| & & \quad | \\ \quad N & & CH . C_6H_5 \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

in luogo della benzilidenacetofenonossima.

Ora, contrariamente a quanto avevo supposto precedentemente in base a tutti questi fatti, il composto $C_{17}H_{15}NO$ fusibile a 142-144°, sul cui comportamento chimico nulla di certo mi era noto quando per ragioni di priorità pubblicai la nota preliminare, non è un derivato del diidroisossazolo. I risultati delle nuove esperienze che descrivo nella parte sperimentale di questo lavoro, dimostrano in modo evidente che al composto in questione compete invece la formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : CH \\ C_6H_5 . CH : CH \end{array} \Big> C = NOH$$

della dibenzalacetonossima.

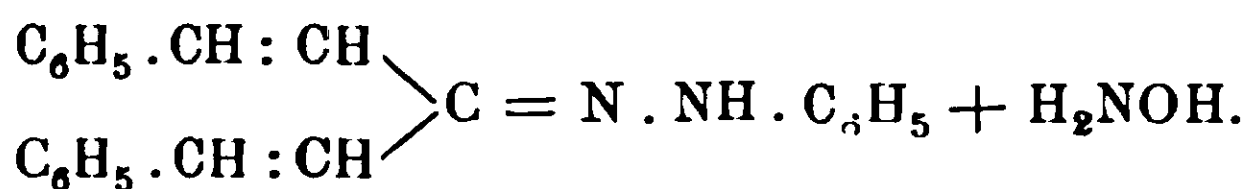
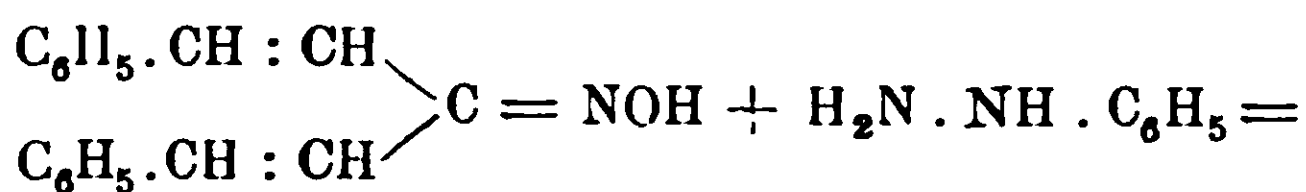
(1) Berichte, 26, 1893, pag. 443.
(2) Gazz. chim. ital. 23, [1] 567; vedi pure Knoevenagel, Liebig's Annalen 281, 119.
(3) Journal für prakt. Chemie, 54, 405.

Anzitutto si trovò che la insolubilità del composto negli idrati alcalini è solo apparente; la sostanza secca agitata con gli alcali non vi si scioglie in quantità apprezzabili, ma se invece si precipita con acqua la soluzione alcoolica diluita della sostanza e si aggiunge al liquido torbido idrato potassico, si ha immediatamente una soluzione limpida.

Contro la formola isoossazolica ed in favore della formola ossimmidica parla poi il fatto che la sostanza fusibile a 142-144° fornisce facilmente un derivato benzoilico ed un derivato acetilico; dal derivato benzoilico si rigenera per saponificazione il composto primitivo.

Importante per la costituzione di quest'ultimo è poi la sua trasformazione nell'idrazone del dibenzalacetone per azione della fenilidrazina. La reazione avviene secondo l'equazione

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH : CH \\ C_6H_5.CH : CH \end{matrix} \Big> C = NOH + H_2N . NH . C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH : CH \\ C_6H_5.CH : CH \end{matrix} \Big> C = N . NH . C_6H_5 + H_2NOH.$$

Come è noto, è proprietà generale delle ossime quella di trasformarsi in idrazoni per l'azione diretta della fenilidrazina [1]. Il composto che si ottiene dalla dibenzalacetonossima, è identico a quello che si forma facendo agire la fenilidrazina sul dibenzalacetone.

Come tutte le ossime la dibenzalacetonossima fornisce idrossilammina, quando viene riscaldata sotto pressione con gli acidi minerali diluiti.

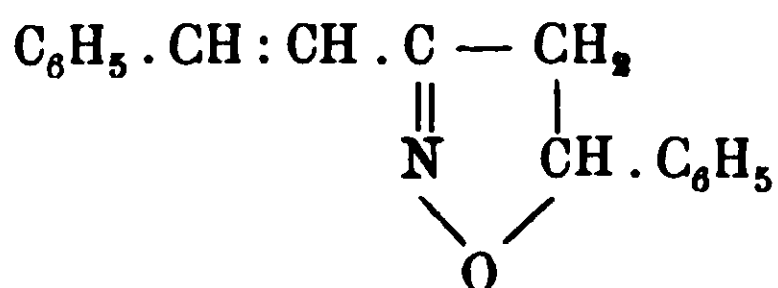
Interessante è il comportamento della dibenzalacetonossima con acido solforico concentrato, il quale, come hanno dimostrato le esperienze di Beckmann, trasforma le chetossime in anilidi. Dalla dibenzalacetonossima era da aspettarsi la formazione di un'anilide dalla formola

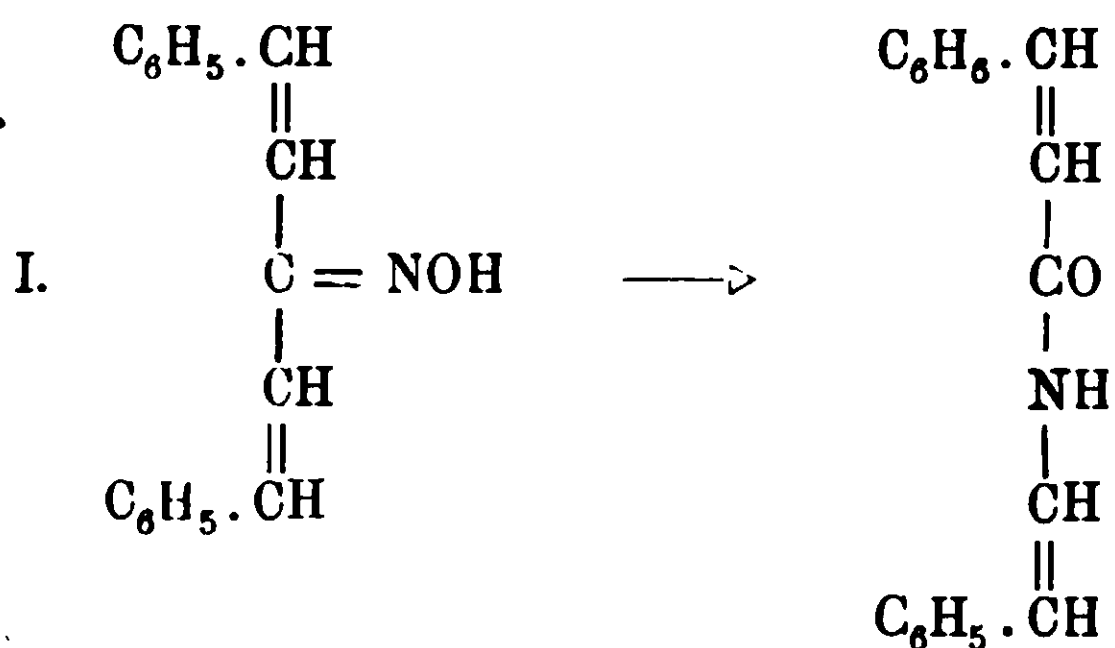
[1] F. Just, Berichte 19, pag. 1205. G. Minunni ed L. Caberti, Gazz. chim. italiana 1891 vol. XXI [I], 136. G. Minunni e G. Corselli, Gazz. chim. ital. 1892, vol. XXII, [II] 139.

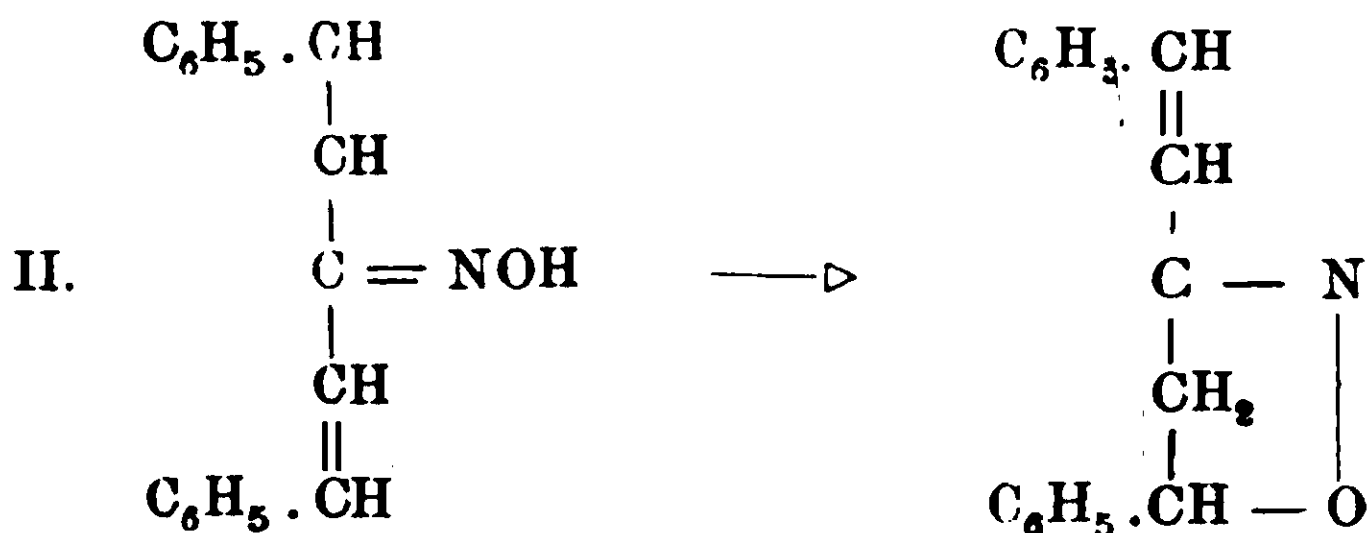
$$C_6H_5 . CH : CH . CO . NH . CH : CH . C_6H_5$$

che per idrolisi avrebbe dovuto sdoppiarsi in acido cinnamico $C_6H_5 . CH : CH . COOH$ ed 1²-Aminostirolo $C_6H_5 . CH : CH . NH_2$, base pochissimo stabile [1].

La dibenzalacetonossima reagisce, è vero, con grande facilità con l'acido solforico concentrato anche a temperatura ordinaria fornendo una sostanza ben cristallizzata fusibile a 110-111^0 affatto insolubile negli alcali; però essa non è un'anilide, perchè riscaldata fino a 170^0 in tubo chiuso con acido cloridrico rimane in gran parte inalterata e non fornisce traccia di acido organico. Non è escluso che il composto fusibile a 110-111^0, il quale verrà ulteriormente studiato, sia un derivato del diidroisossazolo costituito secondo la formola

```
C6H5 . CH : CH . C — CH2
                ||   |
                N    CH . C6H5
                 \  /
                  O
```

da me prima attribuita alla dibenzalacetonossima. È cioè probabile, che delle due trasposizioni molecolari che può subire la dibenzalacetonossima :

```
      C6H5 . CH                  C6H6 . CH
             ||                         ||
             CH                         CH
             |                          |
I.           C = NOH     ——>            CO
             |                          |
             CH                         NH
             ||                         |
      C6H5 . CH                         CH
                                        ||
                                 C6H5 . CH
```

(1) Komppa, Berichte 26, Referate p. 677.

$$
\text{II.}\quad
\begin{array}{l}
C_6H_5.CH \\
\quad | \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad C = NOH \\
\quad | \\
\quad CH \\
\quad \| \\
C_6H_5.CH
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{l}
C_6H_5.CH \\
\quad \| \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad C - N \\
\quad | \qquad | \\
\quad CH_2 \quad | \\
\quad | \qquad | \\
C_6H_5.CH - O
\end{array}
$$

l'acido solforico provochi la seconda, cioè la trasformazione in derivato isossazolico, la quale richiede soltanto lo spostamento dell'atomo di idrogeno ossimmidico ed una diversa distribuzione delle valenze ed è perciò più semplice della trasformazione in anilide, la quale non può formarsi senza la rottura del legame fra carbonio e carbonio e la scissione della catena del dibenzalacetone in due parti.

Con grande cura furono studiati questa volta i prodotti secondarî della reazione fra il dibenzalacetone ed il cloridrato di idrossilammina a temperatura ordinaria. Avendo operato con quantità relativamente grande di chetone si potè stabilire che nelle condizioni suesposte si forma, come prodotto principale, la dibenzalacetonossima e, come prodotti secondari, due corpi solubili negli alcali e fusibili rispettivamente a 164,5-165,5° e 200-202,5°. Quest'ultimo è identico al prodotto principale della reazione fra dibenzalacetone e cloridrato di idrossilammina in presenza di acetato sodico. La sostanza fusibile a 164,5-165,5° che fu già ottenuta nelle prime esperienze [1], ma non potè essere allora analizzata per mancanza di materiale, è costituita secondo la formola

$$C_{17}H_{18}N_2O_2\ ,$$

è dunque un isomero del composto fus. a 200,5-202°. Ritorneremo su questi composti nella nota seguente.

---

[1] Gazz. chim. ital., XXVII, 1897 [II], pag. 270.

Descrizione delle esperienze.

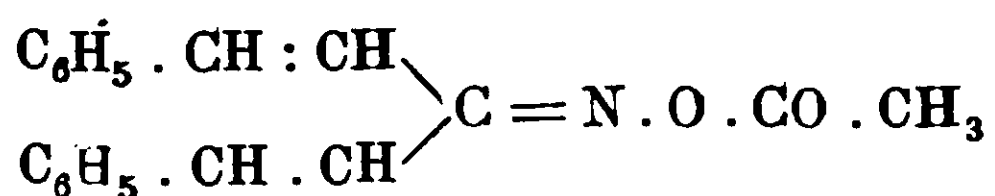
Per la preparazione della dibenzalacetonossima si seguì il metodo già descritto nella nota precedente. Il miscuglio intimo di gr. 5 di chetone e gr. 2,5 di cloridrato di idrossilammina fu sospeso in 40-50 cc. di alcool ed abbandonato a se per una ventina di giorni, avendo cura di agitare ogni giorno la massa per alcuni minuti. Per potere ottenere il prodotto secondario in quantità sufficiente per l'analisi, si impiegarono in una preparazione gr. 100 di chetone distribuiti in 20 bevutine, raccogliendo sopra unico filtro le diverse porzioni di ossima separatasi spontaneamente dall'alcool e riunendo in unico pallone le acque madri e l'alcool di lavaggio dell'ossima. In qual modo si riuscì ad isolare dalle acque madri i prodotti che vi sono disciolti, sarà detto nell'ultimo capitolo di questa nota.

L'ossima grezza fu lavata ripetutamente sul filtro con alcool alla pompa, poi rimessa in un pallone ed agitata con molta acqua allo scopo di eliminare tracce di cloridrato di idrossilammina che poteva contenere, indi lavata di nuovo sul filtro con alcool e ricristallizzata dall'alcool bollente. Da 100 gr. di chetone si ottengono circa 70 gr. di ossima pura fusibile a 142-144°. Stemperando la sostanza secca con idrato potassico per parecchi minuti e saturando con anidride carbonica il liquido alcalino filtrato, non si ottengono che tracce piccolissime di precipitato. Se, come fu accennato nell'introduzione, si precipita invece la soluzione alcoolica diluita dell'ossima con acqua e si aggiunge idrato potassico, il precipitato si ridiscioglie subito completamente e si ha una soluzione affatto limpida. Ciò non avviene però, se si precipita con acqua una soluzione concentrata dell'ossima, che in questo caso precipita in grossi fiocchi, i quali per aggiunta di alcali si sciolgono solo in parte. Aggiungendo alla soluzione alcoolica dell'ossima idrato potassico diluito il liquido rimane limpido.

Riscaldando la dibenzalacetonossima in tubo chiuso a 100°, oppure in una boccetta a pressione in un b. m. bollente, si forma abbondantemente dell'idrossilammina che nella soluzione cloridrica concentrata può essere riconosciuta con facilità alle sue reazioni

caratteristiche. Il dibenzalacetone che evidentemente si forma in questo sdoppiamento, non potè essere isolato dal prodotto solido della reazione che si presentava come una massa resinosa facilmente solubile nell'alcool caldo. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si ebbero soltanto tracce di sostanza cristallina grigiastra che fondeva verso 140^0 ed era molto probabilmente ossima rimasta inalterata. Sembra dunque che il dibenzalacetone nelle condizioni suaccennate si resinifichi; operando a temperatura più bassa lo sdoppiamento dell'ossima non ha luogo.

Derivato acetilico della dibenzalacetonossima.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : CH \\ C_6H_5 . CH . CH \end{matrix} \Big\rangle C = N . O . CO . CH_3$$

Si forma con grande facilità, riscaldando per alcune ore in un bagno maria bollente la dibenzalacetonossima con un eccesso di anidride acetica. Versando il liquido in molta acqua, precipita un olio, che per aggiunta di carbonato sodico si rapprende subito in una massa cristallina giallognola. Stemperando questa con alcool freddo, rimane indisciolta una polvere cristallina bianca, che dall'alcool bollente si separa in bellissimi aghi bianchi setacei, i quali all'analisi diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2132 di sostanza fornirono gr. 0,6112 di anidride carbonica e gr. 0,119 di acqua.

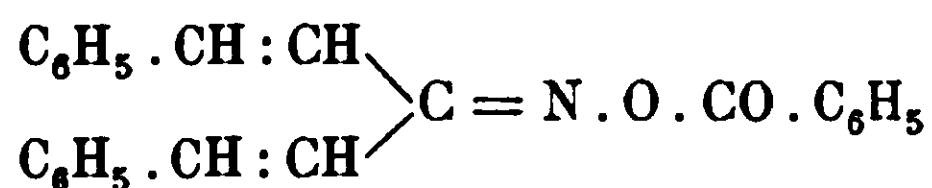
II. gr. 0,2835 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto misurati alla temperatura di 25^0 ed alla pressione di mm. 761.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{19}H_{17}NO_2$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	228	78,35	78,18	—
Idrogeno	17	5,84	6,20	—
Azoto	14	4,81	—	4,88
Ossigeno	32	11,00	—	—
	291	100,00		

Il punto di fusione costante del derivato acetilico è 93-94^0.

Derivato benzoilico della dibenzalacetonossima.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : CH \\ C_6H_5 . CH : CH \end{matrix}\Big\rangle C = N . O . CO . C_6H_5$$

Riscaldando a b. m. la dibenzalacetonossima direttamente con cloruro di benzoile, avviene, con svolgimento di acido cloridrico, una reazione troppo violenta e si ottiene una massa affatto resinosa, da cui non è possibile ricavare una sostanza definita.

Risultato soddisfacente si ebbe invece operando in soluzione alcoolica diluita ed in presenza di alcali. Si impiegò una quantità di alcool sufficiente a tenere in soluzione l'ossima a temperatura ordinaria. Al liquido si aggiunse una soluzione acquosa diluita di idrato potassico fino a reazione fortemente alcalina e subito dopo il cloruro di benzoile in leggiero eccesso (per 5 gr. di ossima gr. 3 di cloruro di benzoile, il calcolato molecola per molecola sarebbe gr. 2,82) agitando fortemente per alcuni minuti. Precipitò una sostanza giallognola semisolida, che lentamente si rapprese in una massa cristallina; questa fu stemperata con alcool freddo e poi sciolta in alcool bollente, da cui per raffreddamento si separarono bellissimi aghi bianchi, setacei, fusibili a 111,5-112°.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,2543 di sostanza fornirono gr. 0,7608 di anidride carbonica e gr. 0,1324 di acqua.

II. gr. 0,2934 di sostanza diedero cc. 10,3 di azoto misurati alla pressione di 760 mm. ed alla temperatura di 12°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{24}H_{19}NO_2$		trovato I.	trovato II.
Carbonio	288	81,59	81,59	—
Idrogeno	19	5,39	5,78	—
Azoto	14	3,96	—	4,16
Ossigeno	32	9,06	—	—
	353	100,00		

Operando nel modo suindicato, una parte del cloruro di benzoile si trasforma in benzoato di etile e perciò il rendimento in derivato benzoilico è un po' scarso. Questa perdita può essere però evitata, operando in soluzione di acetone, in cui l'ossima si scioglie facilmente anche a freddo. Aggiungendo acqua alla soluzione acetonica, l'ossima riprecipita, resta invece disciolta, se si aggiunge idrato potassico di media concentrazione. Versando il cloruro di benzoile (quantità teorica) nella soluzione alcalina ed agitando fortemente, il derivato benzoilico precipita sotto forma di massa semisolida, che però rapidamente si rapprende in cristalli. Questo corpo, che si forma con rendimento quasi teorico, è identico a quello preparato in soluzione alcoolica, infatti dopo una sola cristallizzazione dall'alcool bollente, da cui si separava in aghi setacei, fondeva esattamente a 111-112°.

Saponificazione. Una soluzione di 6 gr. di derivato benzoilico e gr. 4 di potassa caustica in circa 100 cc. di alcool fu riscaldata a ricadere per quasi quattro ore e dopo il raffreddamento diluita con molta acqua. Il precipitato costituito da una polvere cristallina quasi bianca, fu lavato sul filtro con acqua fino a reazione neutra e poi cristallizzato due volte dall'alcool caldo. La sostanza aveva il punto di fusione costante 141-143°. La sua identità colla dibenzalacetonossima fu confermata dall'analisi.

Gr. 0,1882 di sostanza fornirono cc. 10,1 di azoto misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di mm. 762.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{15}NO$
Azoto	5,92	5,63

Trasformazione della dibenzalacetonossima nell'idrazone corrispondente.

Si riscaldò in bagno di paraffina un miscuglio di gr. 5 di ossima e gr. 2,5 di fenilidrazina. La reazione incominciò a 150° con forte sviluppo di ammoniaca e quando questo accennò a diminuire, si sospese il riscaldamento. Il prodotto della reazione si presentava sotto forma di massa rossastra, completamente amorfa e semisoli-

da ; fu sciolto in etere e la soluzione eterea fu agitata con acido cloridrico diluito per eliminare l'eccesso di fenilidrazina e poi con acqua. Distillato l'etere, rimase una sostanza amorfa che fu sciolta in alcool. Dalla soluzione alcoolica, abbandonata all' evaporazione spontanea, si separò lentamente una polvere gialla costituita da aghi microscopici, che all'analisi fornì i seguenti risultati :

Gr. 0,2834 di sostanza diedero cc. 21,4 di azoto misurati alla temperatura di 15^0 ed alla pressione di 769 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{20}N_2$
Azoto	8,95	8,65

Questa sostanza che fu ottenuta con rendimento scarsissimo, fondeva a 145-146^0. Un prodotto con proprietà identiche si forma per azione diretta della fenilidrazina sul dibenzalacetone.

Gr. 10 di chetone furono riscaldati per circa un'ora in soluzione alcoolica concentrata a ricadere con gr. 5 di fenilidrazina. L'idrazone incominciò a separarsi già durante il riscaldamento sotto forma di un olio giallo, che dopo parecchie ore si rapprese in una massa cristallina poco solubile, anche nell'alcool caldo, da cui si separava in aghi gialli riuniti a ciuffi. La cristallizzazione fu ripetuta fino a punto di fusione costante, che fu trovato 146,5-147,5^0. I numeri ottenuti all'analisi corrisposero a quelli richiesti dalla formola dell'idrazone del dibenzalacetone.

I. gr. 0,1709 di sostanza fornirono gr. 0,0992 di acqua e gr. 0,5362 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2822 di sostanza diedero cc. 20,6 di azoto misurati alla temperatura di 13^0 ed alla pressione di mm. 775.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{23}H_{20}N_2$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	276	85,18	85,56	—
Idrogeno	20	6,17	6,44	—
Azoto	28	8,65	—	8,80
	324	100,00		

Azione dell'acido solforico concentrato sulla dibenzalacetonossima.

Riscaldando per circa un'ora a b. m. la soluzione dell'ossima in acido solforico concentrato e versando poi in acqua il liquido bruno, precipita una sostanza fusibile a 110-111° che ha la stessa composizione dell'ossima, ma proprietà chimiche diverse. Questo composto si può ottenere più puro e con miglior rendimento, facendo agire l'acido solforico sull'ossima a temperatura ordinaria. L'ossima si scioglie poco a freddo nell'acido solforico concentrato e per avere la soluzione è necessario stemperare la sostanza in mortaio con l'acido per parecchi minuti. La soluzione, dapprima quasi incolora, acquista in seguito una colorazione rossa bruna; dopo 24 ore fu versata in molta acqua. Il precipitato quasi bianco, fioccoso e cristallino fu lavato sul filtro con acqua fino a reazione neutra e poi cristallizzato dall'alcool caldo, da cui per raffreddamento si separava in bellissime laminette bianche di splendore madreperlaceo. La sostanza, il cui punto di fusione costante è 110-111°, diede all'analisi i risultati seguenti:

I. gr. 0,2236 di sostanza fornirono gr. 0,1275 di acqua e grammi 0,6705 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2433 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto misurati alla pressione di mm. 765 ed alla temperatura di 24°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{17}H_{15}NO$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	204	81,92	81,78	—
Idrogeno	15	6,02	6 33	—
Azoto	14	5,63	—	5,75
Ossigeno	16	6,43	—	—
	249	100,00		

Il nuovo composto, a differenza della dibenzalacetonossima, è completamente insolubile tanto negli alcali, quanto negli acidi mi-

nerali diluiti. Se si precipita con acqua una soluzione alcoolica molto diluita della sostanza, e si aggiunge al liquido torbido idrato potassico oppure acido cloridrico, l'intorbidamento persiste anche in presenza di un eccesso di acido o di alcali.

Riscaldato per lungo tempo a ricadere fino all'ebullizione con acido solforico diluito, l'isomero della dibenzalacetonossima non si altera affatto, ed in gran parte inalterato rimane anche, quando viene riscaldato per parecchie ore in tubo chiuso a 160-170° con acido cloridrico concentrato. Dopo il raffreddamento si trovò il liquido acido leggermente colorato; da esso non si poterono isolare neppure tracce di sostanza acida o basica. Dal contenuto solido del tubo, una massa bruna, compatta ed alquanto resinosa, si ebbe, per cristallizzazione dall'alcool, la sostanza primitiva riconoscibile al suo punto di fusione 109-110°. Questi fatti dimostrano che il prodotto dell'azione dell'acido solforico concentrato sulla dibenzalacetonossima non è un'anilide; è probabile invece che esso sia un derivato del diidroisossazolo, come si fece già rilevare.

Lo studio della nuova sostanza verrà continuato.

Prodotti secondarî della reazione fra dibenzalacetone e cloridrato di idrossilammina.

Già nella nota preliminare fu fatta menzione di un prodotto secondario, solubile tanto negli idrati alcalini quanto negli acidi, esistente nelle acque madri della dibenzalacetonossima. Da questo corpo per cristallizzazione dall'alcool si ebbe una sostanza fusibile a 164-165° che per mancanza di materiale non potè essere nemmeno analizzata. Siccome la sostanza fusibile a 164-165° parve insolubile negli alcali, fu considerata come un prodotto di trasposizione molecolare del corpo primitivo isolato dalle acque madri e solubile negli alcali.

Questo studio dei prodotti secondarî fu ripreso, operando con maggiore quantità di sostanza; nello stesso tempo si ebbe cura di isolare e purificare i singoli prodotti evitando qualsiasi innalzamento di temperatura, allo scopo di eliminare la possibilità di trasposizioni molecolari.

Le acque madri della dibenzalacetonossima unite all'alcool di lavaggio del prodotto grezzo furono abbandonate in cristallizzatoio

all'evaporazione spontanea. Lentamente incominciò a separarsi sostanza cristallina bianca, cui si unì in seguito un po' di materia resinosa. Ridotto il liquido ad un terzo del volume primitivo, la sostanza separatasi fu filtrata, lavata sul filtro con alcool, indi stemperata con alcool freddo per eliminare la maggior parte della resina e finalmente cristallizzata dall'alcool caldo. Il punto di fusione 142-144° dimostrò che questa sostanza era identica all'ossima del dibenzalacetone; da 100 gr. di chetone si ebbero circa gr. 11 di ossima pura dalle acque madri.

Il secondo filtrato fu fatto ancora svaporare a temperatura ordinaria e poi diluito con molta acqua, che precipitò insieme a resina una sostanza bianca fioccosa, la quale per aggiunta di idrato potassico si sciolse completamente, rimanendo indisciolta la materia resinosa. Si filtrò e nel filtrato si fece passare fino a saturazione una corrente di anidride carbonica. Il precipitato formatosi fu filtrato, lavato con acqua, seccato all' aria e stemperato con alcool freddo che sciolse la maggior parte del prodotto lasciando indisciolta una sostanza bianca, compatta, che precipitata con acqua dalla sua soluzione alcoolica si scioglieva completamente in potassa caustica. Questo prodotto grezzo fondeva vicino ai 200°; dall'alcool caldo, in cui era poco solubile, si separava in minuti cristalli splendenti, bianchissimi e fusibili esattamente a 200-202°. Questo punto di fusione e gli altri caratteri del composto dimostrano che esso è identico alla sostanza $C_{17}H_{18}N_2O_2$, che si forma come prodotto principale nell'azione del cloridrato di idrossilammina sul dibenzalacetone in presenza di acetato sodico.

L'alcool, con cui si era stemperato il prodotto precipitato con anidride carbonica dalla soluzione alcalina, fu abbandonato all'evaporazione spontanea. Lentamente si separò lungo le pareti del recipiente una crosta bianca cristallina mista ad un po' di resina; questo nuovo composto fu sciolto a freddo nell'etere, in cui era facilmente solubile e la soluzione eterea filtrata fu diluita con cinque o sei volumi di ligroina bollente sotto 100°. Dapprima si separò un po' di materia grigiastra fioccosa che fu eliminata per filtrazione; dal filtrato abbandonato all'evaporazione spontanea si separò lentamente una sostanza bianca in cristalli isolati, duri, aventi la forma di stellette e fusibili a 163-164°.

Questo corpo per cristallizzazione dall'alcool acquoso caldo non

subisce alcura alterazione; infatti il punto di fusione della sostanza così cristallizzata fu trovato 164,5-165,5° senza decomposizione. Questo terzo composto isolato dalle acque madri della reazione fra il dibenzalacetone e cloridrato di idrossilammina è un isomero della sostanza fusibile a 200,5-202°, come dimostrano i seguenti risultati dell'analisi:

I. gr. 0,1042 di sostanza fornirono gr. 0,2752 di anidride carbonica e gr. 0,0622 di acqua.

II. gr. 0,1551 di sostanza diedero cc. 13,5 di azoto misurati alla pressione di mm. 759 ed alla temperatura di 14,5°.

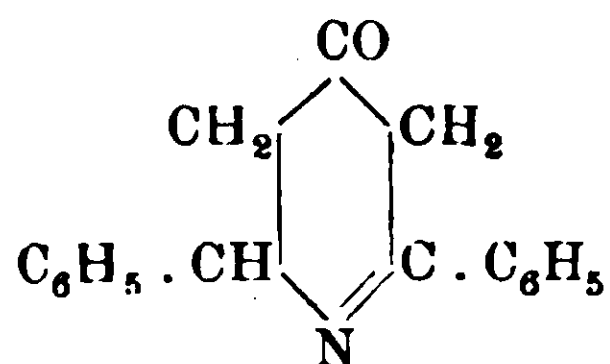
In 100 parti:

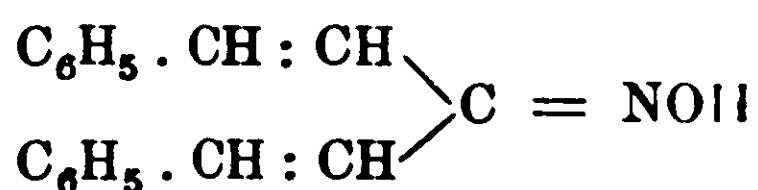
	calcolato per $C_{17}H_{18}N_2O_2$		trovato	
			I	II.
Carbonio	204	72,35	72,02	—
Idrogeno	18	6.38	6,62	—
Azoto	28	9,93	—	10,2
Ossigeno	32	11,34	—	—
	282	100,00		

Il composto fusibile a 164-165° si può ottenere anche, come dimostrerò nella nota seguente, dall'isomero fusibile a 200-202° per trasposizione molecolare.

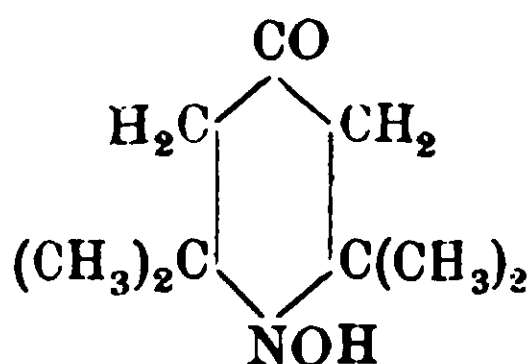
In una nota pubblicata circa due anni or sono sull' azione dell'idrossilammina sul forone i Signori C. Harries ed F. Lehmann [1], basandosi sui risultati delle loro esperienze, emisero delle ipotesi sulla costituzione dei composti da me ottenuti per azione della idrossilammina sui chetoni del tipo R.CH:CH.CO.CH:CH.R. Così al composto $C_{17}H_{15}NO$ fusibile a 142-144° competerebbe secondo Harries e Lehmann la formola di costituzione

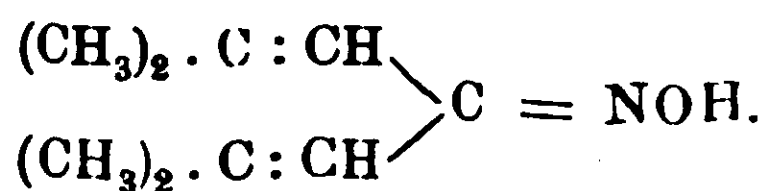
[1] Berichte, 30, 1897, pag 2726; vedi pure la nota preliminare degli stessi autori Berichte 30, pag. 230.

$$\begin{array}{c} CO \\ CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup C . C_6H_5 \\ N \end{array}$$

Ora le proprietà chimiche e le trasformazioni del composto in questione descritte nella parte sperimentale di questo lavoro parlano in modo così evidente in favore della formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : CH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad C = NOH \\ C_6H_5 . CH : CH \diagup \end{array}$$

da rendere, a mio modo di vedere, affatto inutile qualunque ulteriore discussione in proposito.

Del resto le condizioni, nelle quali si forma la triacetonidrossilammina

$$\begin{array}{c} CO \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2C \diagdown \quad \diagup C(CH_3)_2 \\ NOH \end{array}$$

cioè il composto idrossilamminico del forone che secondo Harries e Lehmann avrebbe costituzione analoga al prodotto fusibile a 142-144°, differiscono essenzialmente da quelle, nelle quali sono riuscito ad ottenere la dibenzalacetonossima. E non è improbabile, che il forone, trattato a temperatura ordinaria con cloridrato di idrossilammina in presenza di alcool, reagisca come il dibenzalacetone in modo normale, trasformandosi semplicemente nell'ossima

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . C : CH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad C = NOH. \\ (CH_3)_2 . C : CH \diagup \end{array}$$

Contro la formola che Harries e Lehmann attribuiscono al composto

fusibile a 142-144°, parla inoltre il fatto che questo corpo non reagisce nemmeno in presenza di acetato sodico col cloridrato di idrossilammina, mentre la triacetonidrossilammina fornisce con grande facilità un'ossima.

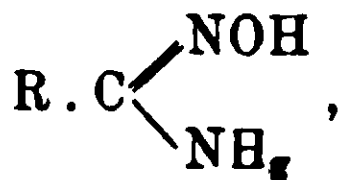
In quanto poi all'osservazione fatta da Harries e Lehmann in principio della loro nota, faccio nuovamente rilevare che, spinto dalle mie vedute teoriche sulla costituzione delle ossime, iniziai lo studio del comportamento dei chetoni simmetrici con l'idrossilammina fin dal 1892 e fin d'allora insieme al Dott. Ortoleva ottenni dal dibenzalacetone i composti descritti molto tempo dopo nella nota preliminare già citata.

Palermo, Settembre 1899

Nuove ricerche sull'azione del cloridrato di idrossilammina sui chetoni del tipo R.CH:CH.CO.CH:CH.R in presenza di acetato sodico;

di G. MINUNNI e C. CARTA-SATTA.

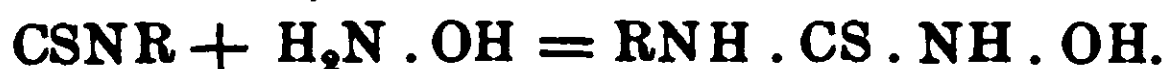
La proprietà dell'idrossilammina di addizionarsi ai composti organici fu osservata per la prima volta nel 1884 da F. Tiemann (¹), il quale trovò che i nitrili forniscono con l'idrossilammina prodotti di addizione dalla formola generale

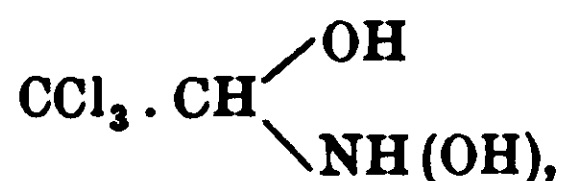
$$R.C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{matrix},$$

ai quali egli assegnò il nome di amidossime.

Alcuni anni dopo E. Fischer (²) ed F. Tiemann (³) constatarono

(¹) Berichte, 17, pag. 126 e 1685.
(²) Berichte, 22, 1889, pag. 1984.
(³) Berichte, 22, pag. 1989.

che l'idrossilammina è capace di addizionarsi anche alle essenze di senape per dare idrossiltiouree secondo l'equazione:

$$CSNR + H_2N . OH = RNH . CS . NH . OH.$$

Le esperienze di A. Hantzsch [1] sull'azione dell'idrossilammina sul cloralio dimostrano poi che questa base è capace anche di addizionarsi ai composti carbonilici: Hantzsch riuscì infatti ad isolare la cloralidrossilammina

$$CCl_3 . CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NH(OH), \end{matrix}$$

la cui esistenza dimostra che nell'azione dell'idrossilammina sui chetoni e sulle aldeidi si formano dapprima prodotti di addizione, i quali in una seconda fase della reazione perdono acqua trasformandosi in ossime.

Prodotti di addizione dell'idrossilammina ai composti non saturi propriamente detti, contenenti cioè doppi legami fra gli atomi di carbonio, furono ottenuti da uno di noi fin dal 1892 studiando il comportamento dei chetoni non saturi del tipo del dibenzalacetone con l'idrossilammina. Si trovò che il dibenzalacetone, riscaldato in soluzione alcoolica con cloridrato di idrossilammina in presenza di acetato sodico, reagisce secondo l'equazione

$$C_{17}H_{14}O + 2H_2NOH = C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

Il prodotto principale della reazione $C_{17}H_{18}N_2O_2$ fusibile a 200,5-202^0 ha la composizione di un composto di addizione di una molecola di idrossilammina ad una molecola di dibenzalacetoncssima. Un prodotto analogo $C_{18}H_{14}N_2O_4$ fu ottenuto nello stesso modo dal difurfuralacetone.

Verso la fine del 1896 A. Claus dimostrò in un lavoro pubblicato nel " Journal für praktische Chemie „ (voi. 54, pag. 405), che anche il benzilidenacetofenone

$$C_6H_5 . CO . CH : CH . C_6H_5$$

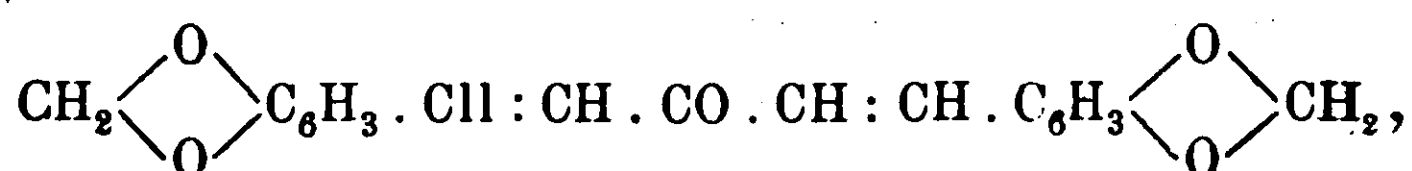
(1) Berichte, 25, 1892, pag. 701.

è capace di reagire in modo analogo, perchè trattato in soluzione alcalina con idrossilammina fornisce oltre all' α-γ-difenildiidroisossazolo due composti isomeri dalla formola $C_{15}H_{16}N_2O_2$, che si possono considerare come prodotti di addizione dell' ossima del cinnamofenone con una molecola di idrossilammina.

In seguito alla pubblicazione di Claus uno di noi riferì sui composti ottenuti dai chetoni del tipo del dibenzalacetone in una nota [1] preliminare pubblicata due anni or sono in questa Gazzetta ed espresse il desiderio di continuare lo studio delle nuove sostanze allo scopo di chiarirne la costituzione.

In questa nota esponiamo i risultati delle nuove esperienze.

Constatammo anzitutto che oltre al dibenzalacetone ed al difurfuralacetone anche il prodotto di condensazione del piperonale con l' acetone, il dipiperonalacetone,

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2,$$

trattato con cloridrato di idrossilammina ed acetato sodico, fornisce un composto $C_{19}H_{18}N_2O_6$ analogo a quelli già ottenuti.

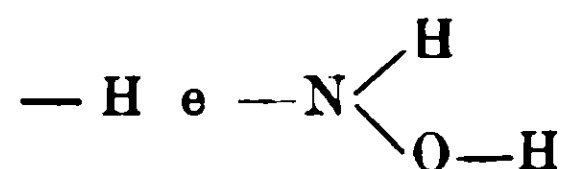
La proprietà di reagire con due molecole di idrossilammina con eliminazione di una molecola d'acqua è dunque generale per i chetoni del tipo R . CH : CH . CO . CH : CH . R.

Per chiarire l' andamento di questa reazione e la costituzione dei composti che ne risultano, ci siamo serviti esclusivamente del dibenzalacetone, sia perchè questo è il chetone più accessibile della serie, sia perchè i suoi derivati con l' idrossilammina cristallizzano meglio e si ottengono con maggior rendimento di quelli degli altri chetoni studiati. Operando anche in questo caso con quantità piuttosto grandi di chetone, abbiamo potuto constatare che il prodotto principale della reazione è il composto $C_{17}H_{18}N_2O_2$ fusibile a 200,5-202°. Insieme ad esso si formano piccole quantità di dibenzalacetonossima fusibile a 142-144° e di un composto fusibile a 164-165° costituito secondo la formola $C_{17}H_{18}N_2O_2$ e perciò isomero del prodotto principale. La sostanza fusibile a 164-165° è identica al prodotto secondario della reazione fra il diben-

(1) Gazz. chim. ital., XXVII. 1897, [II], pag. 263.

zalacetone e cloridrato di idrossilammina a temperatura ordinaria.

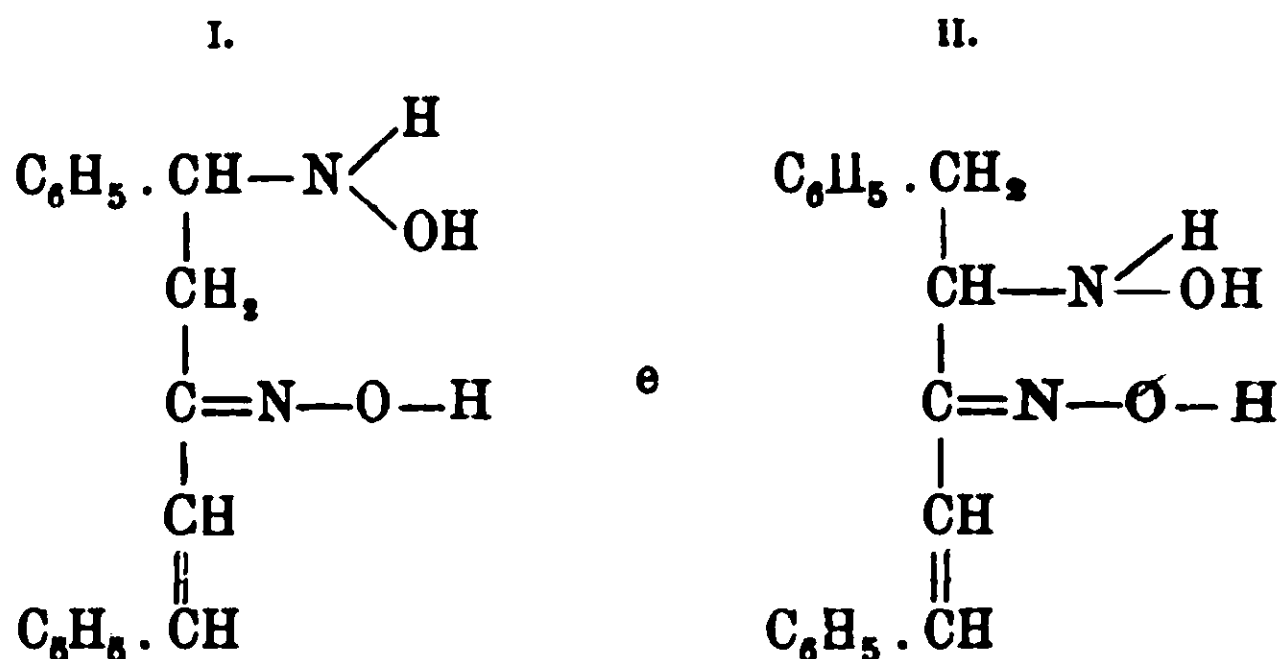
In quanto alla costituzione del prodotto fusibile a 200,5-202° l'ipotesi più semplice che si possa fare, è di ammettore che esso risulti per addizione dei componenti dell'idrossilammina

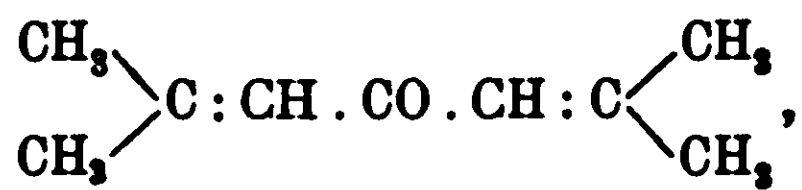
$$—H \text{ e } —N\begin{matrix} ⟋ H \\ ⟍ O—H \end{matrix}$$

alla dibenzalacetonossima con rottura di un doppio legame fra due atomi di carbonio della catena laterale del chetone. Questa ipotesi è pienamente d'accordo coi risultati delle nostre nuove esperienze sul comportamento chimico della sostanza in questione. Infatti essa è capace di fornire un derivato dibenzoilico ed un derivato diacetilico ; quest' ultimo per saponificazione con potassa alcoolica rigenera il prodotto primitivo. Riscaldata a b. m. con acido cloridrico diluito, la sostanza fusibile a 200,5-202° si scinde in grandissima parte in due molecole di idrossilammina ed in dibenzalacetone, che fu ottenuto con buon rendimento. La reazione non procede però in questo senso solamente, perchè come prodotti secondari dell' azione dell' acido cloridrico ottenemmo aldeide benzoica ed il composto $C_{17}H_{18}N_2O_2$ summonzionato fusibile a 164-165°, che si forma evidentemente per trasposizione molecolare dell'isomero fusibile a 200,5-202°.

In base a questi fatti abbiamo assegnato ai composti $C_{17}H_{18}N_2O_2$ il nome *dibenzalacetonidrossilaminossime* indicando con α il prodotto principale della reazione fusibile a 200,5-202°, con β l'isomero a punto di fusione più basso.

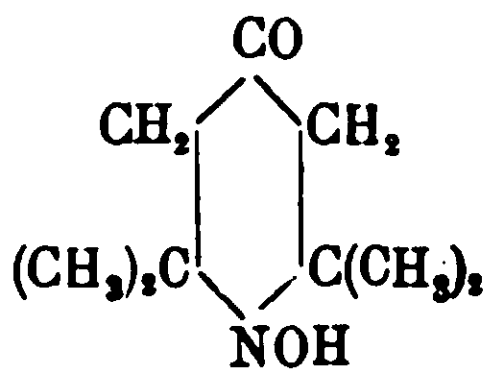
I fatti finora noti non sono però sufficienti a determinare con esattezza la posizione del gruppo — NHOH nella molecola del composto fusibile a 200,5-202°, per il quale sono possibili le due formole di costituzione seguenti:

I. e II.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH - N \begin{array}{l} H \\ OH \end{array} \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH_2 \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; C = N - O - H \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH \\
\quad\;\; \| \\
C_6H_5 . CH
\end{array}
\qquad \text{e} \qquad
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH_2 \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH - N \begin{array}{l} H \\ OH \end{array} \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; C = N - O - H \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH \\
\quad\;\; \| \\
C_6H_5 . CH
\end{array}
$$

Degno di nota è il fatto che il forone

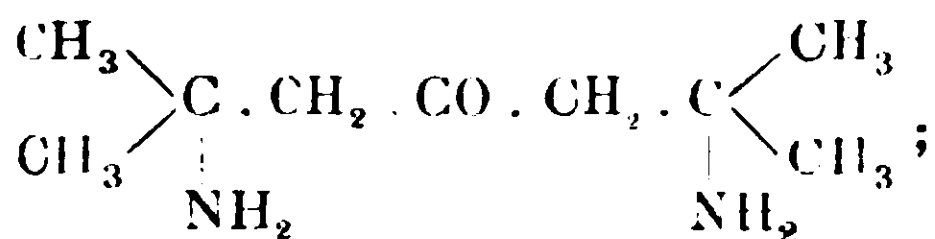
$$
\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!> C : CH . CO . CH : C <\!\! \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} ,
$$

pur avendo una costituzione analoga a quella del dibenzalacetone, si comporta con l'idrossilammina in modo alquanto diverso. Dalle esperienze di C. Harries e F. Lehmann (¹) risulta che il forone è capace di addizionare una o due molecole di idrossilammina, ma tanto nel primo quanto nel secondo caso il carbonile del forone rimane inalterato, a differenza di quanto avviene coi chetoni del tipo R . CH : CH . CO . CH : CH . R .

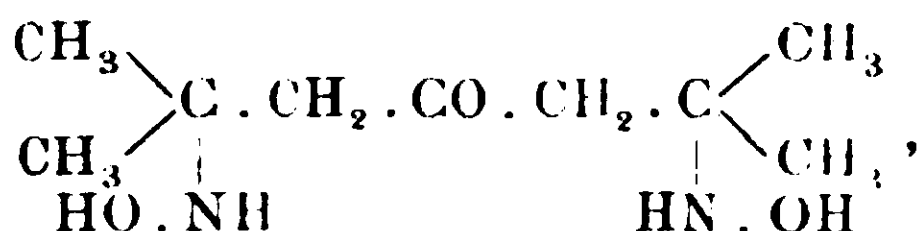
La costituzione del prodotto di addizione del forone con nna molecola di idrossilammina corrisponde secondo gli autori citati alla formola:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
CH_2 & & CH_2 \\
| & & | \\
(CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\
 & NOH &
\end{array}
$$

Triacetonidrossilammina

Il prodotto di addizione con due molecole di idrossilammina fornisce un'anidride che per riduzione con polvere di zinco ed acido cloridrico si trasforma nella triacetondiammina di Heintz

(¹) Berichte, 30, 1897, pag. 230 e 2726.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle NH_2}{C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{\displaystyle NH_2}{C} \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} ;$$

ciò prova che al composto diidrossilamminico del forone compete la formola

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle HO.NH}{C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{\displaystyle HN.OH}{C} \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} ,$$

che cioè nell'addizione il gruppo idrossilamminico $-N\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ va ad occupare il posto β rispetto al carbonile. Ciò parlerebbe in favore della formola I dell'α-dibenzalacetonidrossilamminossima. La questione della posizione del gruppo —NHOH in quest'ultimo composto deve essere però risolta mediante nuove esperienze dirette, che non mancheremo di istituire nel prossimo anno accademico.

L'esistenza della β-dibenzalacetonidrossilamminossima si potrebbe spiegare ammettendo nei due isomeri una diversa posizione del residuo $H-N\!<\!\begin{matrix} H \\ O-H \end{matrix}$ nel senso indicato dalle due formole di struttura date precedentemente. Contro questa ipotesi parla però il fatto già precedentemente accennato che il β-derivato si forma anche per trasposizione molecolare dell'α-derivato nell'azione dell'acido cloridrico. Per spiegare questa formazione in base alle formole precedenti bisognerebbe ammettere una migrazione del gruppo (—NHOH) da un atomo di carbonio ad un altro, il che è davvero pochissimo probabile. Uno studio dettagliato dell'isomero β non è pel momento possibile, perchè per ora questa sostanza non può essere ottenuta che in quantità piccolissime dalle acque madri dell'α-ossima. Noi abbiamo potuto però constatare che con l'acido cloridrico i due isomeri si comportano in modo affatto identico; entrambi si scindono in idrossilammina, dibenzalacetone ed aldeide benzoica. Nella loro costituzione deve dunque esistere una grande analogia.

Descrizione delle esperienze.

α - Dibenzalacetonidrossilamminossima.

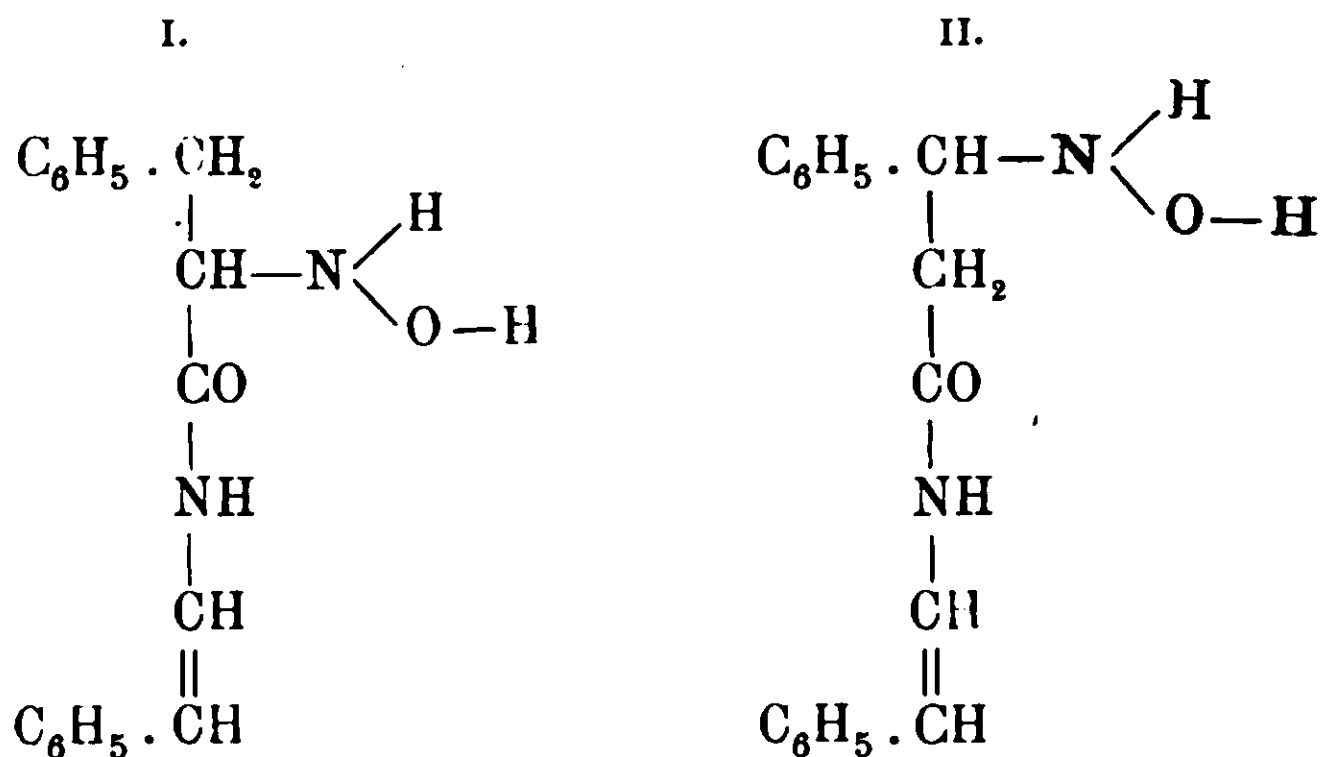
Riguardo al metodo di preparazione di questa sostanza, alle sue proprietà fisiche ed alla sua solubilità nei solventi neutri, negli acidi e negli alcali nulla abbiamo da aggiungere a quanto fu già comunicato da uno di noi nella nota preliminare [1], in cui fu data anche un' analisi completa del prodotto.

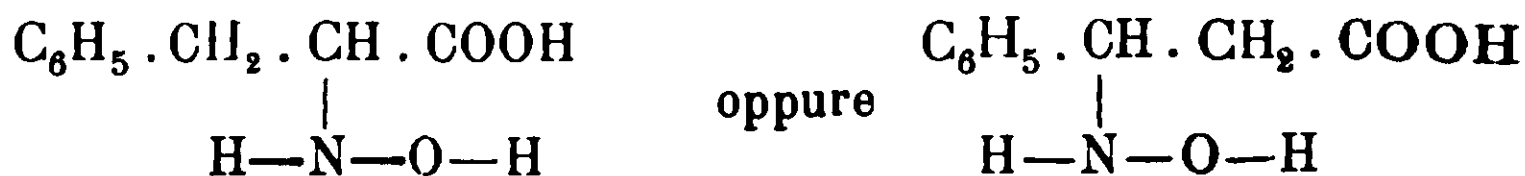
Aggiungiamo qui che il composto, abbandonato per molte ore a temperatura ordinaria in soluzione di acido solforico concentrato, rimane in grandissima parte inalterato. Questa esperienza fu istituita nella speranza di ottenere per trasposizione molecolare un'anilide costituita secondo una delle formolo seguenti :

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH-N\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown O-H \end{array} \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; NH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5 \,.\, CH \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, CH-N\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown O-H \end{array} \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; NH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5 \,.\, CH \end{array}$$

Dal composto ammidico sarebbe stato poi possibile ottenere per idrolisi amidostirolo $C_6H_5 . CH : CH . NH_2$ ed un acido

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, CH \,.\, COOH \\ | \\ H-N-O-H \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, CH \,.\, CH_2 \,.\, COOH \\ | \\ H-N-O-H \end{array}$$

appartenente alla classe degli acidi amidossilici scoperti da W. v. Miller e Plöchl [2]. In base alla costituzione dell'acido ami-

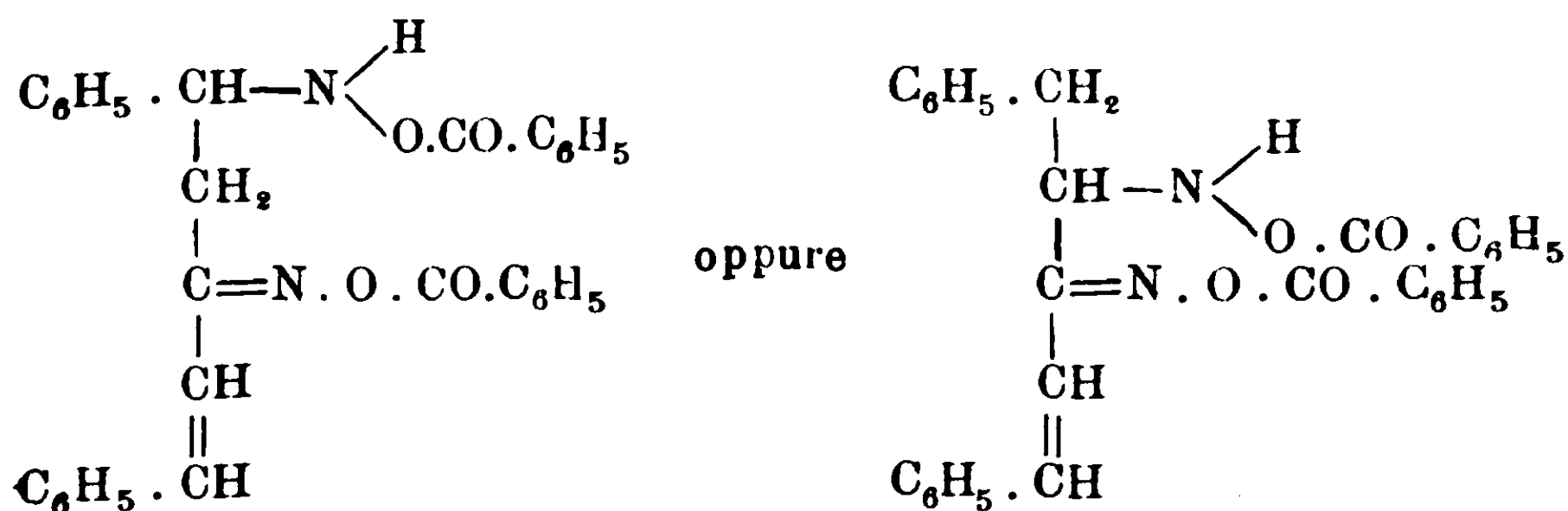
(1) Gazz. chim. ital. XXVII, 1897, [II], pag. 270.

(2) Berichte, 26, pag. 1545.

dossilfenilpropionico ottenuto nell' idrolisi si sarebbe potuto determinare con esattezza la posizione del residuo $—N<^{H}_{O-H}$ nell' α-dibenzalacetonidrossilaminossima. Ma, come si disse, il tentativo finora fatto per trasformare l' ossima in anilide non ha dato risultato positivo. Quando per scioglierla si stempera l' ossima in un mortaio con acido solforico concentrato, si osserva svolgimento di anidride solforosa ed un leggiero innalzamento di temperatura. Lasciando la soluzione colorata in giallo-bruno per 24 ore a temperatura ordinaria e poi versando in acqua, non si forma nessun precipitato; saturando con idrato potassico, precipita è vero una sostanza cristallina bianca che però in un leggiero eccesso di alcali facilmente si ridiscioglie. Nel carbonato sodico invece il prodotto contenuto nel liquido acido non si scioglie e così potè essere isolato. Il precipitato fu lavato con acqua e sciolto in alcool, da cui si separarono dei cristalli bianchi somigliantissimi a quelli del composto primitivo; l' identità fu confermata dal punto di fusione che fu trovato 200° anche per la sostanza ottenuta dall' acido solforico.

Data l' importanza che per la costituzione dell' idrossilamminossima hanno i prodotti della trasposizione di Beckmann, non mancheremo di fare nuovi tentativi per effettuarla con altri mezzi.

Derivato dibenzoilico dell' α-dibenzalacetonidrossilaminossima.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH—N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O.CO.C_6H_5 \end{matrix} \\
\quad\quad\ | \\
\quad\quad CH_2 \\
\quad\quad\ | \\
\quad\quad C{=}N . O . CO.C_6H_5 \\
\quad\quad\ | \\
\quad\quad CH \\
\quad\quad\ \| \\
C_6H_5 . CH
\end{array}
\quad \text{oppure} \quad
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH_2 \\
\quad\quad\ | \\
\quad\quad CH—N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O . CO . C_6H_5 \end{matrix} \\
\quad\quad\ | \\
\quad\quad C{=}N . O . CO . C_6H_5 \\
\quad\quad\ | \\
\quad\quad CH \\
\quad\quad\ \| \\
C_6H_5 . CH
\end{array}
$$

Riscaldando a b. m. un miscuglio di α-idrossilaminossima e cloruro di benzoile ha luogo un forte sviluppo di acido cloridrico; ma in queste condizioni la reazione è troppo energica, il prodotto si resinifica completamente e non è possibile ricavare traccia di sostanza cristallina.

Si ricorse allora al metodo di Baumann, e siccome la sostanza cristallizzata si scioglie pochissimo noll' idrato potassico, così per avere una soluzione alcalina, si operò nel modo seguente: Si sciolsero 10 gr. di sostanza a freddo in circa 150 cc. di acido cloridrico concentrato, si diluì la soluzione con acqua fino ad incipiente intorbidamento, indi si aggiunse un eccesso di idrato potassico in soluzione piuttosto diluita, versando questa nel liquido acido a piccole porzioni ma rapidamente ed agitando fortemente per evitare la riprecipitazione dell' ossima. Aggiunta la quantità necessaria di potassa, si versarono subito gr. 10 di cloruro di benzoile agitando energicamente. Il prodotto della reazione si separa subito alla superficie della soluzione alcalina bruna e sulle pareti del recipiente sotto forma di un olio giallo che dopo alcune ore si solidifica completamente. Si filtra, si lava alla pompa con acqua e si stempera il prodotto grezzo con alcool per eliminare la maggior parte della resina, di cui è impregnato. Il residuo si scioglie abbastanza bene in alcool caldo, da cui si separa in cristalli aghiformi che all' aria si colorano debolmente in rosso.

All' analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1701 di sostanza fornirono gr. 0,4764 di anidride carbonica e gr. 0,0822 di acqua.

II. Gr. 0,2019 di sostanza fornirono gr. 0,5642 di anidride carbonica e gr. 0,095 di acqua.

III. Gr. 0,2754 di sostanza fornirono cc. 14,2 di azoto misurati alla temperatura di 22° ed alla pressione di 763 mm.

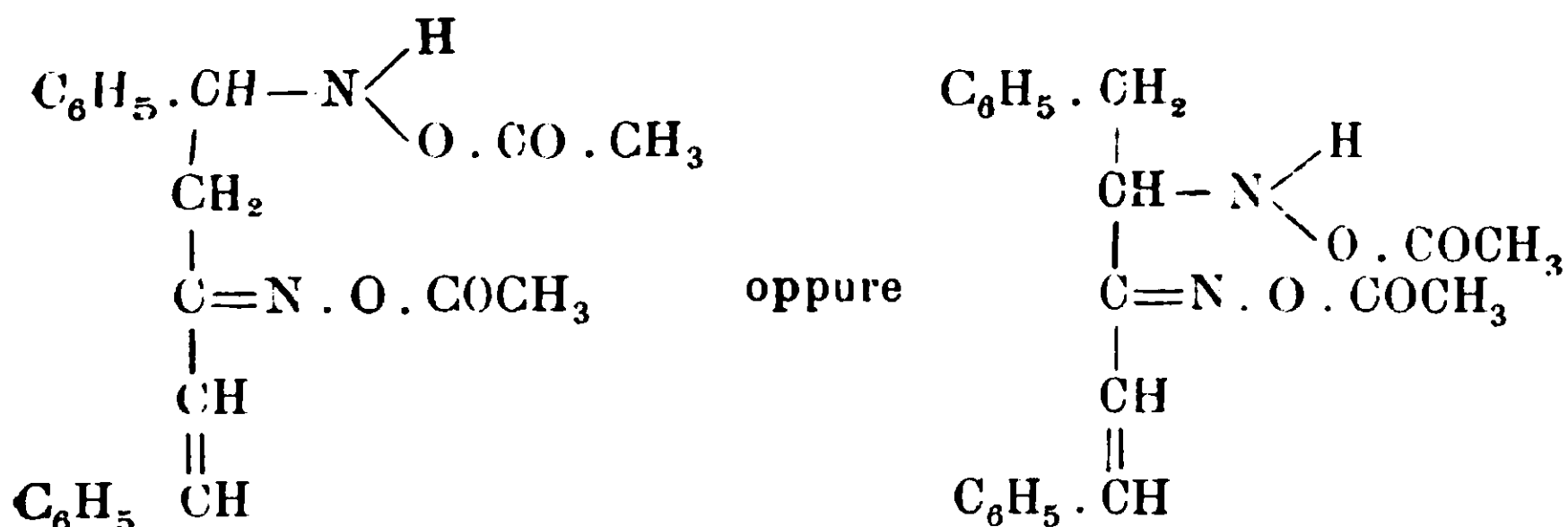
In 100 parti:

	calcolato per $C_{31}H_{26}N_2O_4$		trovato		
			I.	II.	III.
Carbonio	372	75,92	76,38	76,21	—
Idrogeno	26	5,31	5,36	5,22	—
Azoto	28	5,71	—	—	5,86
Ossigeno	64	13,06	—	—	—
	490	100.00			

Il derivato dibenzoilico fonde a 147-148°. La sua saponificazione

con potassa alcoolica non diede risultati soddisfacenti; si ebbe un prodotto resinoso incristallizzabile.

Derivato diacetilico dell' α-dibenzalacetonidrossilaminossima.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH - N \begin{cases} H \\ O . CO . CH_3 \end{cases} \\
\quad | \\
\quad CH_2 \\
\quad | \\
\quad C{=}N . O . COCH_3 \\
\quad | \\
\quad CH \\
\quad \| \\
C_6H_5 \; CH
\end{array}
\qquad \text{oppure} \qquad
\begin{array}{l}
C_6H_5 . CH_2 \\
\quad | \\
\quad CH - N \begin{cases} H \\ O . COCH_3 \end{cases} \\
\quad | \\
\quad C{=}N . O . COCH_3 \\
\quad | \\
\quad CH \\
\quad \| \\
C_6H_5 . CH
\end{array}
$$

Si forma facilmente riscaldando in un b. m. bollente per alcune ore l' idrossilaminossima con un eccesso di anidride acetica. Il liquido bruno si versa poi in molta acqua, cui si aggiunge del carbonato sodico. Il prodotto della reazione precipita sotto forma di un olio che rapidamente si rapprende in una massa solida, bruna. Cristallizzando il prodotto grezzo ripetutamente dall'alcool, si hanno dei cristalli bianchi aghiformi che all' analisi diedero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1963 di sostanza fornirono gr. 0,5004 di anidride carbonica e gr. 0,1053 di acqua.

II. Gr. 0,1806 di sostanza diedero cc. 12,3 di azoto misurati alla pressione di 766 mm. ed alla temperatura di 20°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{21}H_{22}N_2O_4$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	252	68,85	69,40	—
Idrogeno	22	6,01	5,96	—
Azoto	28	7,65	—	7,85
Ossigeno	64	17,49	—	—
	366	100,00		

Il derivato acetilico fonde a 156-157°. Per effettuare la sapo-

nificazione si riscaldarono a b. m. per circa 2 ore gr. 4 di sostanza con gr. 5 di idrato potassico sciolto in circa 70 cc. di alcool. Il liquido bruno fu poi versato in molta acqua, che precipitò una parte del prodotto di saponificazione sotto forma di polvere verdastra, il resto fu fatto precipitare facendo passare attraverso il liquido alcalino una corrente di anidride carbonica. Le due porzioni furono raccolte sopra unico filtro, lavate dapprima con acqua, poi con alcool, indi sciolte in alcool bollente, da cui per raffreddamento si separò una sostanza quasi bianca in cristalli prismatici pesanti. Questo prodotto era identico all'α-dibenzalacetonidrossilaminossima, come venne confermato dal punto di fusione che dopo una seconda cristallizzazione dall'alcool fu trovato 199-200°.

Sdoppiamento dell' α-dibenzalacetonidrossilaminossima.

Se si riscalda a fuoco nudo una soluzione di α-idrossilaminossima in acido cloridrico diluito, il liquido subito s'intorbida, si separa una sostanza oleosa che per raffreddamento si solidifica in una massa resinosa ed i vapori acidi emanano un forte odore di aldeide benzoica. Quest'ultima fu isolata distillando a vapor d'acqua la soluzione acida dell'ossima e trattando il distillato lattiginoso con una soluzione di cloridrato di fenilidrazina; si formò l'idrazone dell'aldeide benzoica che fu riconosciuto al suo punto di fusione 155-156° ed alle altre sue proprietà. Il residuo della distillazione fu filtrato dopo il raffreddamento per eliminare il prodotto solido resinoso della reazione; nel filtrato si constatò la presenza dell'idrossilammina mediante la soluzione alcalina di solfato di rame.

Per impedire la resinificazione del prodotto solido dello sdoppiamento, si operò con acido cloridrico più diluito ed a temperatura più bassa. Si sciolsero a freddo gr. 5 di α-idrossilaminossima in circa 100 cc. di acido cloridrico concentrato, la soluzione fu diluita con $^1/_3$ del suo volume di acqua e riscaldata per circa due ore in un b. m. bollente. Dapprima il liquido s'intorbida, indi lentamente si separa un olio che subito si rapprende in una massa cristallina costituita da laminette rosso brune; verso la fine della reazione

il liquido diventa di nuovo perfettamente limpido. Dopo alcune ore di riposo il precipitato fu filtrato, lavato con acqua fino a reazione neutra e cristallizzato dall'alcool caldo, in cui si scioglieva facilmente. La sostanza cristallizzava in laminette gialle untuose al tatto, identici nell'aspetto ai cristalli del dibenzalacetone; dopo due cristallizzazioni il composto fuse esattamente a 112-112,5°. Questo punto di fusione dimostra che la sostanza è realmente dibenzalacetone; l'identità fu confermata dal fatto che il prodotto di sdoppiamento, riscaldato con acetato sodico e cloridrato di idrossilammina a b. m. in soluzione alcoolica, fornisce nuovamente l'α-dibenzalacetonidrossilaminossima fusibile a 200°. Il dibenzalacetone puro fu ottenuto in questa reazione con un rendimento di circa 60 % della quantità di idrossilamminossima impiegata.

Dalle acque cloridriche primitive, da cui si era separato il dibenzalacetone, per aggiunta di un eccesso di soluzione di carbonato sodico precipitò una sostanza in fiocchi bianchi solubili in idrato alcalino. Questo quarto prodotto dello sdoppiamento si separava dall'alcool in cristalli inquinati di un po' di resina e fusibili a 159-161°. Fu ottenuto chimicamente puro versando la soluzione alcoolica in una soluzione diluita di idrato potassico, eliminando per filtrazione un po' di resina separatasi e riprecipitando il prodotto dalla soluzione alcalina mediante una corrente di anidride carbonica. Dopo una seconda cristallizzazione dall'alcool la sostanza fuse esattamente a 164° come la β-dibenzalacetonidrossilaminossima che si ottiene come prodotto secondario della reazione fra dibenzalacetone o cloridrato di idrossilammina con o senza acetato sodico.

L'α-dibenzalacetonidrossilaminossima per azione dell'acido cloridrico si sdoppia dunque in grandissima parte in idrossilammina, dibenzalacetone ed aldeide benzoica ed in parte si trasforma nell'isomero β.

Prodotti secondarî della reazione fra dibenzalacetone e cloridrato di idrossilammina in presenza di acetato sodico.

Le acque alcooliche primitive dell'α-dibenzalacetonidrossilaminossima, abbandonate all'evaporazione spontanea, lasciavano depositare ancora piccole quantità di questa sostanza inquinata di altri pro-

detti e fondente perciò a temperatura più bassa. Quando le acque, divenute molto dense, non separavano più sostanza cristallina, bensì materia oleosa, furono versate a poco a poco in una soluzione acquosa diluita di potassa caustica agitando fortemente. In tal modo si separò la maggior parte della resina che fu eliminata per filtrazione. Nel filtrato si fece passare una corrente di anidride carbonica e si ebbe un precipitato bianco fioccoso, che fu filtrato, lavato e cristallizzato dall'alcool acquoso, da cui lentamente si separò una sostanza cristallina mista però ad un po' di materia resinosa che non potè essere eliminata per successiva cristallizzazione dall'alcool diluito. Si sciolse allora il prodotto in etere, in cui era molto solubile, alla soluzione si aggiunse un grande eccesso di ligroina ed il liquido filtrato fu abbandonato in cristallizzatojo all'evaporazione spontanea. Dopo molte ore si separò una sostanza cristallina in rosette bianche fusibili a 164-165°. La seguente analisi conferma l'identità di questa sostanza colla β-dibenzalacetonidrossilamminossima già ottenuta da uno di noi come prodotto secondario dell'azione del cloridrato di idrossilammina sul dibenzalacetone a temperatura ordinaria [1].

Gr. 0,1940 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di 761 mm.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{17}H_{18}N_2O_2$	trovato
Azoto	9,93	10,07

Dalle acque idroalcooliche della prima cristallizzazione del β-derivato si riuscì ad isolare un terzo prodotto che dopo una seconda cristallizzazione dall'alcool acquoso fondeva esattamente a 142-144°, era cioè identico alla dibenzalacetonossima ottenuta e studiata già da uno di noi; quest'ultima sostanza, che a freddo è il prodotto principale della reazione fra dibenzalacetone e cloridrato di idrossilammina, si forma soltanto in tracce, quando si opera a caldo in presenza di acetato sodico.

Lo sdoppiamento della β-dibenzalacetonidrossilamminossima con

(1) Gazz. chim. ital., 1899, [II], pag. 400.

acido cloridrico fu effettuato nelle condizioni già descritte por l'α-derivato. Anche in questo caso si ebbe idrossilammina, aldeide benzoica, di cui si preparò l'idrazone, e dibenzalacetone riconosciuto al suo punto di fusione e mediante la trasformazione in α-idrossilaminossima.

Esperienze col dipiperonalacetone.

Questo chetone fu ottenuto per la prima volta da Haber [1] facendo agire direttamente senza solvente una soluzione all'I,5 $^0/_0$ di idrato sodico sul miscuglio di piperonale ed acetone. Questo metodo non dà però buon rendimento, perchè per l'aggiunta dell'idrato sodico si separa immediatamente il prodotto di condensazione sotto forma di olio che subito si rapprende, racchiudendo l'aldeide non ancora entrata in reazione e sottraendola all'azione dell'acetone, di modo che il piperonale rimane in parte inalterato.

Abbiamo avuto migliori risultati operando in soluzione alcoolica nel modo seguente. Gr. 10 di piperonale e gr. 2 di acetone furono sciolti in un miscuglio di 130 gr. di alcool e 200 gr. di acqua ed alla soluzione si aggiunsero gr. 20 di idrato sodico al 10 $^0/_0$ agitando fortemente per parecchi minuti. Il liquido presto si intorbida; il dipiperonalacetone si separa in goccioline giallognole che rapidamente si rapprendono in minutissimi cristalli aghiformi splendenti. Dopo quattro giorni il chetone fu filtrato, lavato con alcool, indi cristallizzato dal benzolo, da cui si separa in aghi luceuti fusibili a 184 185^0. Il rendimento è buono; la purezza del prodotto fu confermata dalla combustione che diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2959 di sostanza si ebbero gr. 0,7694 di anidride carbonica e gr. 0,1190 di acqua.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{19}H_{14}O_5$	trovato
Carbonio	70,80	70,91
Idrogeno	4,34	4,46

(1) Berichte 24, pag. 617.

Abbandonando per lungo tempo a temperatura ordinaria un miscuglio di dipiperonalacetone e cloridrato di idrossilammina, si forma una nuova sostanza che contiene azoto, fonde a 159-161° ed è probabilmente l'ossima del chetone. Lo studio di questa sostanza non fu però possibile, perchè nelle condizioni suaccennate la reazione fra il dipiperonalacetone e l'idrossilammina è lentissima, tanto che dopo otto mesi una buona parte del chetone era rimasto ancora inalterata.

Migliore risultato diede l'esperienza sull'azione del cloridrato di idrossilammina sul dipiperonalacetone in presenza di acetato sodico; in questo caso però il rendimento in prodotto puro è piuttosto scarso, perchè si formano rilevanti quantità di prodotti resinosi.

Si sospesero gr. 10 di dipiperonalacetone in poco alcool, indi si aggiunse la soluzione alcoolica, fatta a caldo, di un miscuglio di gr. 5 di cloridrato di idrossilammina e gr. 12 di acetato sodico dopo di avere eliminato per filtrazione il cloruro sodico e si riscaldò il tutto a b. m. a ricadere per circa 3 ore. Cessato il riscaldamento, si versò il liquido in un cristallizzatoio, ove fu lasciato fino all'indomani. In questo caso, a differenza di quanto avviene col dibenzalacetone, i prodotti resinosi della reazione sono meno solubili e si separano in principio insieme a traccie di sostanza cristallina. Eliminata per filtrazione la resina, si abbandonò il filtrato all'evaporazione spontanea per alcuni giorni e si ebbe così il prodotto della reazione sotto forma di polvere cristallina giallognola, che fu dapprima lavata con alcool caldo e poi cristallizzata dall'alcool bollente, da cui si separò in mammelloni colorati leggermente in giallo. La nuova sostanza, il cui punto di fusione costante è 177-179°, fornì all'analisi i risultati seguenti:

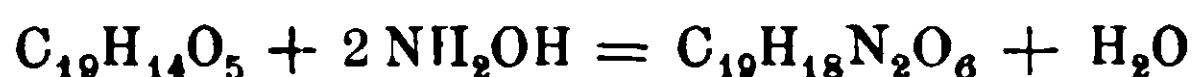
I. gr. 0,1637 di sostanza diedero gr. 0,371 di anidride carbonica e gr. 0,0757 di acqua.

II. gr. 0,1987 di sostanza fornirono cc. 13 di azoto misurati alla pressione di 759 mm. ed alla temperatura di 11°.

In 100 parti:

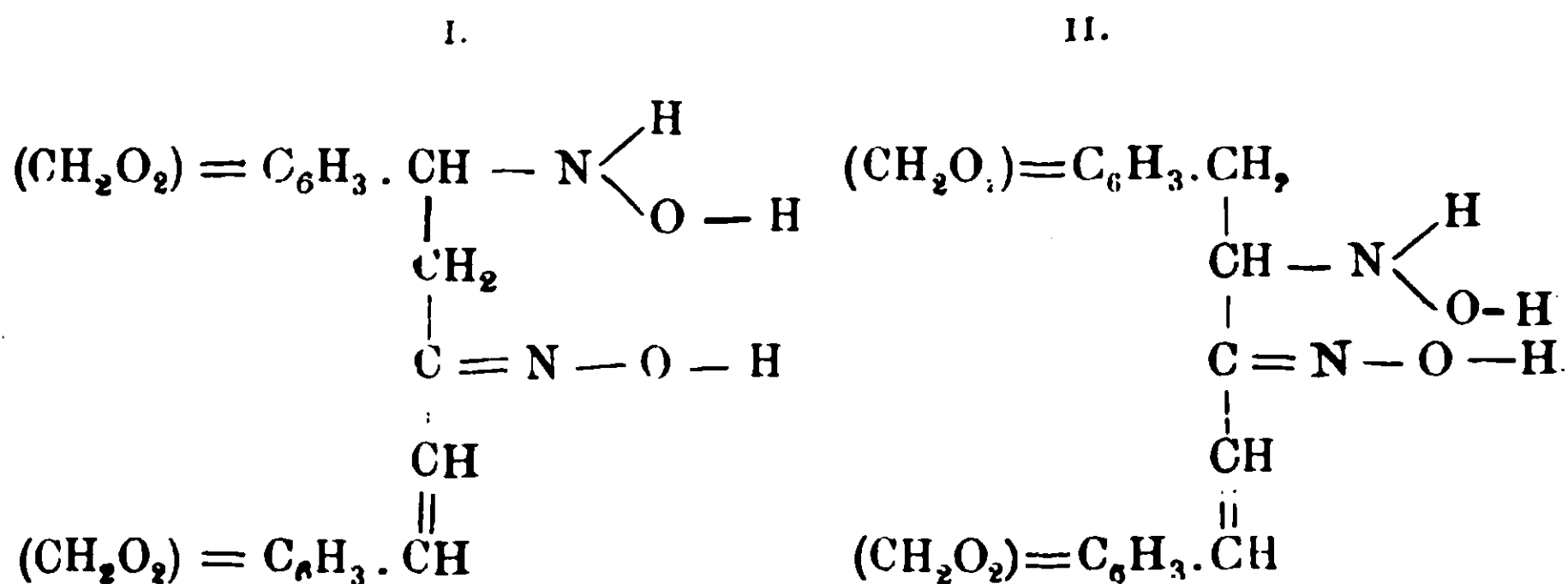
	trovato	
	I.	II.
Carbonio	61,80	—
Idrogeno	5,13	—
Azoto	—	7,9

Questi numeri dimostrano che il dipiperonalacetone reagisce con l'idrossilammina in presenza di acetato sodico in modo analogo al dibenzalacetone e precisamente nel senso indicato dall' equazione seguente:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 2\,NH_2OH = C_{19}H_{18}N_2O_6 + H_2O$$

In fatti la formola $C_{19}H_{18}N_2O_6$ richiede per cento:

Carbonio	228	61,63
Idrogeno	18	4,86
Azoto	28	7,57
Ossigeno	96	25,94
	370	100,00

Al nuovo composto compete una delle due formole seguenti:

```
                     I.                                      II.

                           H
(CH2O2) = C6H3 . CH — N<                   (CH2O2)=C6H3.CH2
                 |         O — H                        |      H
                 CH2                                    CH — N<
                 |                                      |      O-H
                 C = N — O — H                          C = N — O — H
                 |                                      |
                 CH                                     CH
                 ||                                     ||
(CH2O2) = C6H3 . CH                        (CH2O2)=C6H3.CH
```

Lo studio dei prodotti della reazione fra i chetoni del tipo del dibenzalacetone e l'idrossilamminiua verrà continuato.

Palermo, Settembre 1899.

Sul dipiperonaldifenilidrotetrazone e sulle sue trasformazioni isomeriche;

di GAETANO MINUNNI.

(VI. Comunicazione sui prodotti di ossidazione degl'idrazoni).

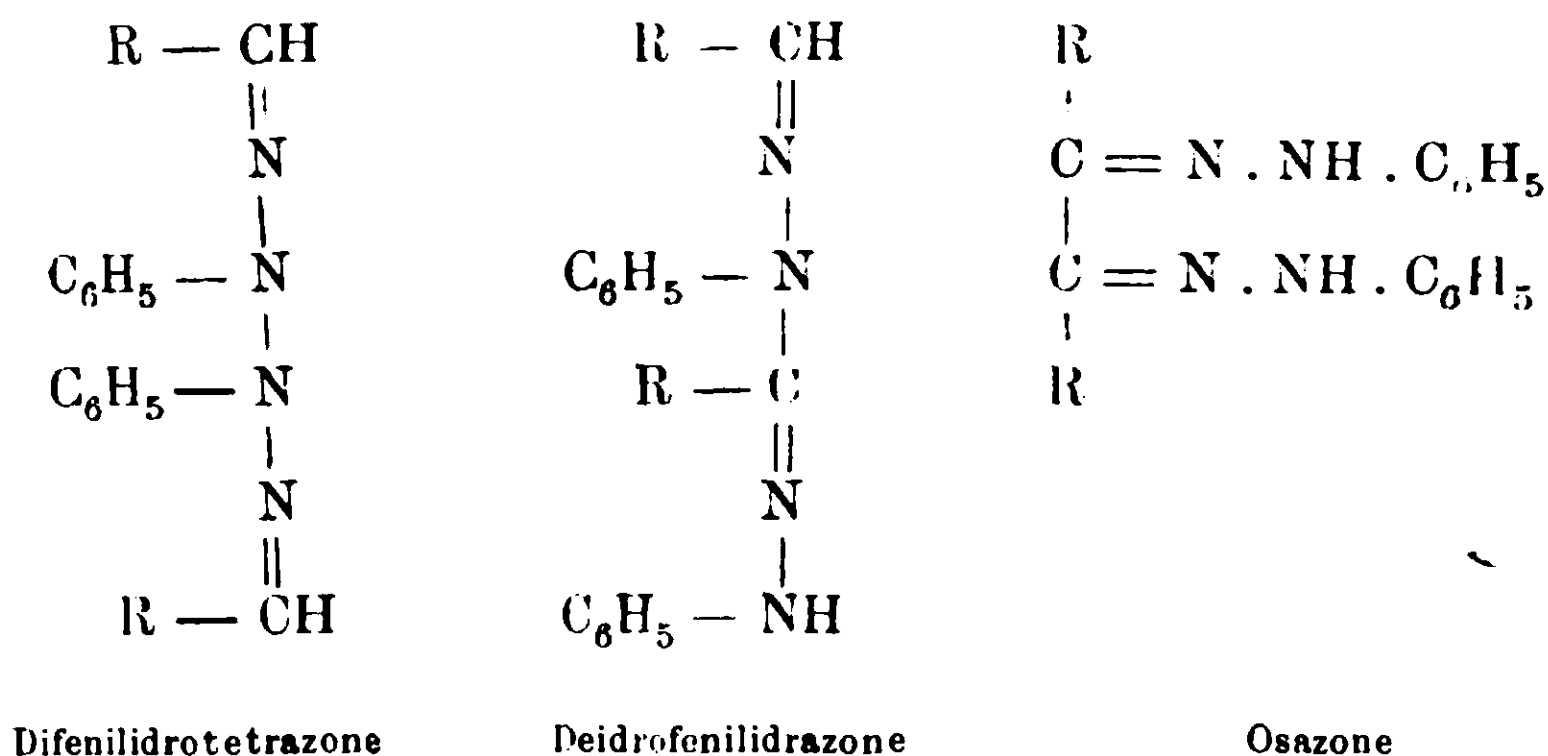
In una memoria ([1]) sulle isomerie dei prodotti di ossidazione degli idrazoni pubblicata due anni or sono in questa Gazzetta descrissi il comportamento dei fenilidrazoni dell'aldeide m-nitrobenzoica, dell'aldeide anisica, del cuminolo e del furfurolo all' ossidazione con nitrito di amile in soluzione eterea e dimostrai, come ognuno di questi quattro idrazoni sia capace di fornire direttamente due prodotti di ossidazione isomeri aventi composizione analoga a quella dei corrispondenti derivati del benzalfenilidrazone. L' ossidazione degli aldeidrazoni procede dunque in due sensi, anche quando si sostituisce nel residuo aldeidico il fenile col radicale furanico (C_4H_3O —), oppure un atomo di idrogeno del fenile con uno dei tre sostituenti

$$—NO_2\ , \qquad —OCH_3\ , \qquad —C_3H_7\ .$$

In queste ossidazioni ha luogo contemporaneamente l' eliminazione dei due atomi d'idrogeno immidici dell'idrazone e l' eliminazione di un idrogeno immidico e di uno metinico; oppure si eliminano insieme ai due atomi di idrogeno immidico i due atomi di idrogeno metinico dell'idrazone. Nel primo caso si forma un idrotetrazone ed un deidroidrazone, nel secondo caso insieme all'idrotetrazone si ottiene l'osazone di un benzile sostituito:

([1]) Gazz. chim. ital. XXVII [II], 215.

$$\begin{array}{c} R - CH \\ \| \\ N \\ | \\ C_6H_5 - N \\ | \\ C_6H_5 - N \\ | \\ N \\ \| \\ R - CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} R - CH \\ \| \\ N \\ | \\ C_6H_5 - N \\ | \\ R - C \\ \| \\ N \\ | \\ C_6H_5 - NH \end{array} \qquad \begin{array}{l} R \\ | \\ C = N . NH . C_6H_5 \\ | \\ C = N . NH . C_6H_5 \\ | \\ R \end{array}$$

Difenilidrotetrazone — Deidrofenilidrazone — Osazone

L'influenza dei sostituenti summenzionati si manifestò invece, quando si confrontarono i deidrofenilidrazoni formatisi direttamente nell'ossidazione cogli isomeri che si ottennero dagli idrotetrazoni per azione del calore. Si trovò che i due idrotetrazoni derivanti rispettivamente dall'aldeide benzoica e dall'aldeide anisica si trasformano per azione del calore in quelli stessi isomeri che insieme agl'idrotetrazoni si ottengono direttamente nell'ossidazione. Invece l'idrotetrazone che deriva dall'aldeide m-nitrobenzoica si trasforma alla temperatura di fusione in un prodotto isomero che è diverso dall'altro isomero ottenuto insieme all'idrotetrazone nell'ossidazione del m-nitrobenzalfenilidrazone con nitrito di amile; lo stesso caso si verifica per l'idrotetrazone derivante dal cuminolo. Del m-nitrobenzalfenilidrazone e del cuminalfenilidrazone si poterono quindi ottenere per ossidazione e per trasposizione molecolare degli idrotetrazoni tre prodotti di ossidazione isomeri.

Per quanto riguarda la costituzione dei prodotti di ossidazione ottenuti dagli idrazoni dell'aldeide benzoica e m-nitrobenzoica, dell'aldeide anisica, del cuminolo e del furfurolo, rimando il lettore a quanto scrissi nelle memorie pubblicate due anni or sono [1].

Desiderando illustrare con nuovi fatti l'influenza che sui fenomeni d'isomeria dei prodotti di ossidazione esercitano i radicali

[1] V. specialmente la memoria " Sulla costituzione del deidrobenzalfenilidrazone e sulla sua trasformazione in dibenzaldifenilidrotetrazone " Gazz. chim. ital., vol XXVII [II] pag. 244-262 e l'altra " Sulla costituzione del dibenzaldifenilidrotetrazone e sulla sua trasformazione nell'osazone del benzile fusibile a 225° " Gazz. chim. ital. vol. XXVII [II] pag. 277-292.

uniti al gruppo aldeidico — $C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, ho in questi ultimi tempi sottoposto all'ossidazione altri idrazoni di aldeidi aromatiche ed in questa e nello due note seguenti pubblico una parte dei risultati finora ottenuti e riguardanti i prodotti di ossidazione dei fenilidrazoni del piperonale, dell'aldeide salicilica e dell'aldeide cinnamica.

In questi tre casi, a differenza di quelli studiati precedentemente, il radicale dell'aldeide esercita un'influenza evidente anche sull'andamento dell'ossidazione.

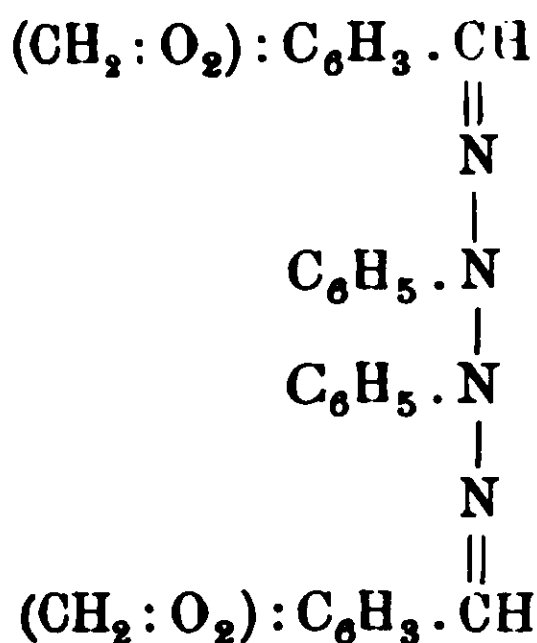
Mentre dagl' idrazoni delle cinque aldeidi studiate due anni or sono si possono ottenere all'ossidazione direttamente due isomeri, uno dei quali appartiene sempre alla classe dei difenilidrotetrazoni, le nuove esperienze dimostrano che ciascuno dei tre idrazoni derivanti rispettivamente dal piperonale, dall'aldeide salicilica e dall'aldeide cinnamica non è in grado di fornire direttamente che un solo prodotto dì ossidazione. Dei tre nuovi corpi ottenuti, uno solo, cioè quello derivante dall'idrazone del piperonale, ha le proprietà caratteristiche dei difenilidrotetrazoni.

In questa nota espongo tutto quanto riguarda l'ossidazione del piperonalfenilidrazone; nelle due note seguenti tratterò insieme ai Dottori Ortoleva e Carta-Satta dell' ossidazione dei fenilidrazoni dell'aldeide cinnamica e salicilica.

Il piperonalfenilidrazone ossidato in soluzione eterea con nitrito di amile si trasforma in un composto fusibile a 150-152^0 che si ottiene anche per ossidazione dell'idrazone con ossido giallo di mercurio. La composizione di questo prodotto corrisponde alla formola

$$C_{28}H_{22}N_4O_4,$$

la quale dimostra che esso si forma per eliminazione di due atomi di idrogeno da due molecole di piperonalfenilidrazone.

Per questa sostanza erano possibili le tre formolo di costituzione seguenti :

I.

$$
\begin{array}{r}
(CH_2:O_2):C_6H_3\,.\,CH \\
\| \\
N \\
| \\
C_6H_5\,.\,N \\
| \\
C_6H_5\,.\,N \\
| \\
N \\
\| \\
(CH_2:O_2):C_6H_3\,.\,CH
\end{array}
$$

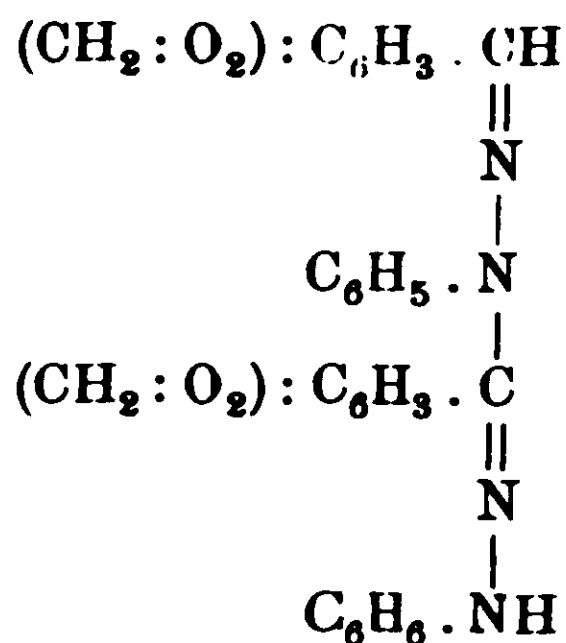
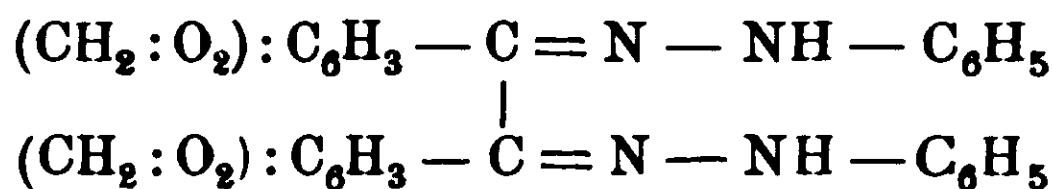
Dipiperonaldifenilidrotetrazone

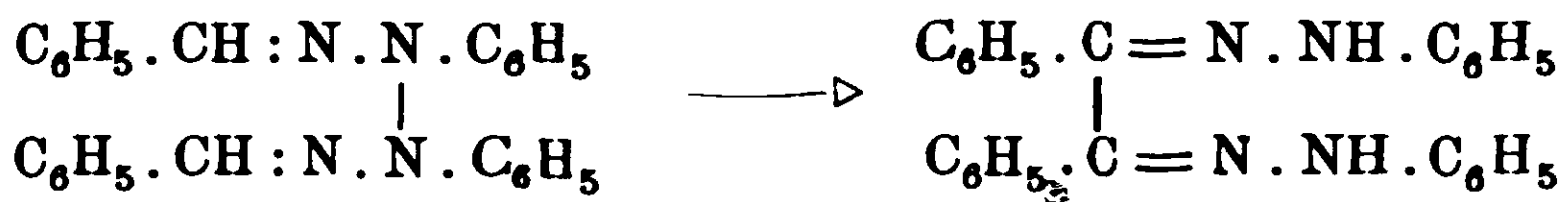
II.

$$
\begin{array}{r}
(CH_2:O_2):C_6H_3\,.\,CH \\
\| \\
N \\
| \\
C_6H_5\,.\,N \\
| \\
(CH_2:O_2):C_6H_3\,.\,C \\
\| \\
N \\
| \\
C_6H_6\,.\,NH
\end{array}
$$

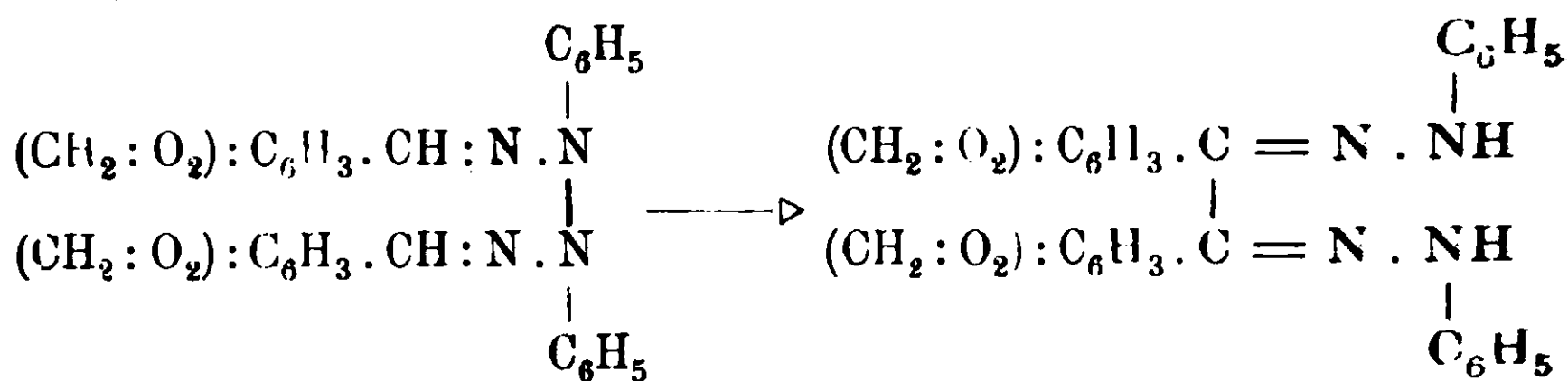
Deidropiperonalfenilidrazone

III.

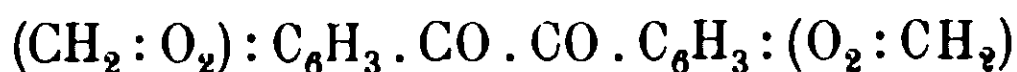
$$
\begin{array}{l}
(CH_2:O_2):C_6H_3 - C = N - NH - C_6H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
(CH_2:O_2):C_6H_3 - C = N - NH - C_6H_5
\end{array}
$$

Osazone del piperile

Ora le proprietà chimiche della sostanza fusibile a 150-152^0 dimostrano in modo evidente, che essa è costituita secondo la formola I, appartiene cioè alla classe degli idrotetrazoni. Infatti il nuovo composto, come tutti i difenilidrotetrazoni finora studiati, si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione azzurro-violetta. Esso subisce inoltre le due trasposizioni molecolari caratteristiche degli idrotetrazoni, si trasforma cioè in deidropiperonalfenilidrazone, corrispondente alla formola II, per azione del calore e nell'osazone del piperile (formola III) per azione del cloruro di benzoile, conformemente a quanto è stato constatato da me stesso col dibenzaldifenilidrotetrazone, il quale per azione del cloruro acido si trasforma nell'osazone del benzile fusibile a 225^0.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5\,.\,CH : N\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\ \ | \\
C_6H_5\,.\,CH : N\,.\,N\,.\,C_6H_5
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
C_6H_5\,.\,C = N\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\
\qquad\quad\ | \\
C_6H_5\,.\,C = N\,.\,NH\,.\,C_6H_5
\end{array}
$$

Dibenzaldifenilidrotetrazone — β-osazone del benzile

$$\begin{matrix} & C_6H_5 & & & C_6H_5 \\ & | & & & | \\ (CH_2:O_2):C_6H_3.CH:N. & N & & (CH_2:O_2):C_6H_3.C = N. & NH \\ & | & \longrightarrow & & \\ (CH_2:O_2):C_6H_3.CH:N. & N & & (CH_2:O_2):C_6H_3.C = N. & NH \\ & | & & & | \\ & C_6H_5 & & & C_6H_5 \end{matrix}$$

Dipiperonaldifenilidrotetrazone — β-osazone del piperile

Oltre che col cloruro di benzoile la trasformazione dei difenilidrotetrazoni negli osazoni si può effettuare anche mediante l'azione della potassa alcoolica, come hanno dimostrato le esperienze di Ingle e Mann ([1]) col dibenzaldifenilidrotetrazone. Anche sul nuovo idrotetrazone ottenuto dal piperonale ho fatto agire la potassa alcoolica ed ho constatato che esso reagisce in modo normale, trasformandosi nello stesso osazone del piperile ottenuto per azione del cloruro di benzoile. Il piperil-β-osazone è stato preparato di recente direttamente dal piperile

$$(CH_2:O_2):C_6H_3.CO.CO.C_6H_3:(O_2:CH_2)$$

e fenilidrazina da H. Biltz ed A. Wienands ([2]), i quali hanno ottenuto anche il piperil-α-osazone ossidando mediante l'ossigeno dell'aria il piperonalfenilidrazone ([3]).

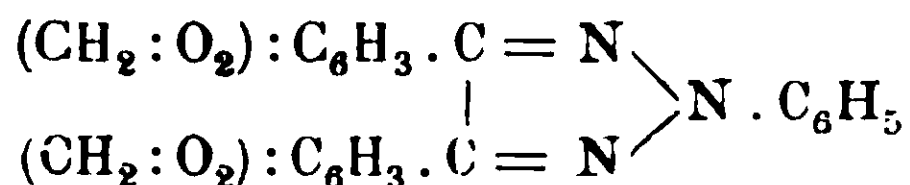
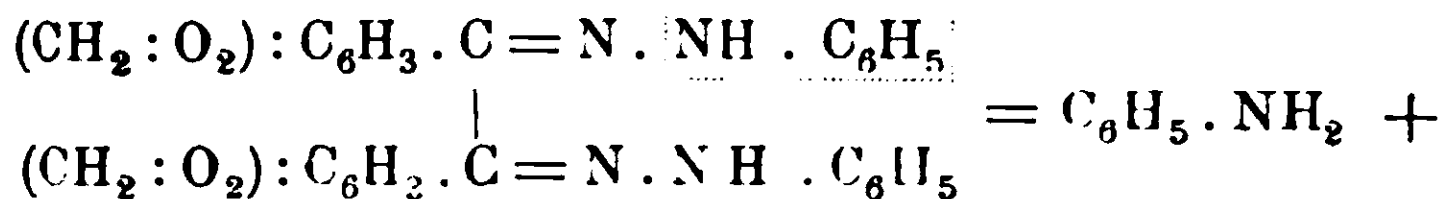
([1]) Journal of the chemical Society 1895, 611.

([2]) Liebig's Annalen vol. 308, 1899, pag. 11.

([3]) In un lavoro pubblicato alcuni mesi or sono negli Annalen der Chemie (Vol. 305, p. 165) H. Biltz ha dimostrato, che la trasformazione degli aldeidrazoni in α-osazoni dei dichetoni, già effettuata alcuni anni or sono da Japp e Klingemann, avviene più facilmente facendo passare una rapida corrente d'aria nella soluzione alcalino-alcoolica dell' idrazone riscaldata leggermente a b. m. In tal modo si ottengono dagli aldeidrazoni con buon rendimento gli α-osazoni dei dichetoni R . CO . CO . R. Questi α-osazoni fondono a temperatura più bassa e sono meno stabili dei β-osazoni, i quali rappresentano i prodotti dell' azione diretta della fenilidrazina sui dichetoni e si formano anche dagli α-osazoni o dagl'idrotetrazoni per trasposizione molecolare, come hanno dimostrato le esperienze mie e quelle di Ingle e Mann. Per uno studio comparativo dei prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone Biltz ripetè anche l'ossidazione di questo idrazone con nitrito di amilo e potè confermare tutti i fatti da me comunicati in proposito ad eccezione del punto di fusione del dibenzaldifenilidrotetrazone che secondo lui sarebbe 190° e non già 180°, come fu da me trovato mettendo il tubicino in un bagno riscaldato vicino ai 200°. Biltz è caduto evidentemente nello stesso errore di v. Pechmann, considerando 190° come punto di fusione del-

Ho inoltre constatato che il piperil-β-osazone ottenuto dal dipiperonaldifenilidroteteazone si comporta alla distillazione secca in modo completamente analogo al benzil-β-osazone, si scinde cioè in anilina ed in fenildipiperonalosotriazone secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} (CH_2:O_2):C_6H_3.C=N.NH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ (CH_2:O_2):C_6H_3.C=N.NH.C_6H_5 \end{array} = C_6H_5.NH_2 +$$

$$\begin{array}{l} (CH_2:O_2):C_6H_3.C=N \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ (CH_2:O_2):C_6H_3.C=N \end{array} \!\!\!> N.C_6H_5$$

Fenildipiperonalosotriazone.

Il nuovo osotriazone fu ottenuto però con rendimento molto scarso.

Ho già in corso altre esperienze sull'ossidazione dei fenilidrazoni. Mi propongo anche di sottoporre all'ossidazione i prodotti di condensazione delle aldeidi aromatiche con altre idrazine e particolarmente colle tolilidrazine e naftilidrazine.

DESCRIZIONE DELLE ESPERIENZE.

Ossidazione del piperonalfenilidrazone [1].

L'idrazone del piperonal fu preparato da Rudolph [2] per azione dell'acetato di fenilidrazina sull'aldeide in soluzione alcoolica. Lo si può ottenere più comodamente versando senz'altro la quantità

l'idrotetrazone, mentre 190° non è che il punto di fusione del deidrobenzalfenilidrazone impuro formatosi dall'idrotetrazone per azione del calore La fusione dell'idrotetrazone a 180° è certamente poco evidente, perchè la sostanza immediatamente dopo si risolidifica per la avvenuta trasposizione molecolare; per osservare la fusione è perciò necessario non perdere di vista il tubicino dopo di averlo immerso nel bagno soprariscaldato. Del resto l'esattezza della mia osservazione fu constatata in questo laboratorio da parecchi altri chimici.

[1] La preparazione del dipiperonaldifenilidrotetrazone fu eseguita in collaborazione col Dr. Angelico, al quale esprimo i miei ringraziamenti.

[2] Liebig's Annalen der Chemie, vol. 248, pag. 108.

calcolata di fenilidrazina libera nella soluzione piuttosto concentrata e tiepida del piperonale, agitando contemporaneamente il liquido. L'idrazone si separa subito sotto forma di un olio giallognolo che rapidamente si rapprende in una massa cristallina compatta, che fu stemperata in mortaio e lavata sul filtro ripetutamente con alcool, indi seccata dapprima all'aria fra carta e poi nell'essiccatore su acido solforico. La sostanza così preparata fonde a 102°, ha cioè lo stesso punto di fusione del preparato analizzato da Rudolph e perciò venne senz'altro impiegata per l'ossidazione. Impiegando il nitrito di amile si operò come segue:

Si sciolsero gr. 50 di idrazone in circa 800 cc. di etere anidro ed esente di alcool, indi si versarono nella soluzione gr. 50 di nitrito di amile e si riscaldò a b. m. a ricadere per circa cinque ore. Dopo quasi un'ora di riscaldamento incominciò a separarsi una sostanza gialla in piccoli mammelloni aderenti alle pareti del pallone; la loro quantità aumentò rapidamente. Dopo il raffreddamento si decantò l'etere. La sostanza che sotto forma di un'unica crosta spessa, cristallina e dura aderiva alle pareti ed al fondo del pallone, fu staccata, sminuzzata, raccolta su filtro e lavata con etere. Pesava gr. 19; in una seconda preparazione da 58 gr. di idrazone si ebbero gr. 22 di prodotto. La sostanza secca fu polverizzata e cristallizzata dal benzolo bollente fino a punto di fusione costante.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,2235 di sostanza fornirono gr. 0,5746 di anidride carbonica e gr. 0,1005 di acqua.

II. gr. 0,3092 di sostanza diedero cc. 32 di azoto misurati alla pressione di 759 mm. ed alla temperatura di 24°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{28}H_{22}N_4O_4$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	336	70,29	70,01	—
Idrogeno	22	4,61	4,99	—
Azoto	56	11,71	—	11,6
Ossigeno	64	13,39	—	—
	478	100,00		

Il dipiperonaldifenilidrotetrazone si separa dal benzolo caldo in piccoli cristalli gialli prismatici oppure in laminette. La sua temperatura di fusione varia secondo la rapidità del riscaldamento, come avviene in generale con le sostanze di questo gruppo. Con fiamma lenta la sostanza si raggruma a 147° e fonde a 148-149°, oppure a 150-152°. Riscaldando un po' più rapidamente, la sostanza imbrunisce verso 155° e fonde a 156-157°. La fusione avviene sempre con leggerissimo sviluppo di gas; la colonna liquida s'innalza un pochino, dividendosi in diversi strati; ma rimane limpida. Contrariamente a quanto avviene cogli altri idrotetrazoni, non si osserva in questo caso traccia di risolidificazione della massa fusa; anzi questa non cristallizza nemmeno dopo il raffreddamento.

L'idrotetrazone derivante dal piperonale è pochissimo solubile a freddo nel benzolo e nell'acetone, a caldo invece vi si scioglie facilmente; nell'alcool è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; nell' acido acetico glaciale è pochissimo solubile a freddo, poco solubile a caldo; la soluzione acetica lasciata a sè per qualche tempo imbrunisce fortemente. Nel cloroformio l' idrotetrazone si scioglie abbastanza bene anche a freddo; la soluzione gialla diventa per riscaldamento rosso-bruna e poi bruna con tendenza al violetto. Nell'acido solforico concentrato la sostanza pura si scioglie facilmente con colorazione violetta che si distingue soltanto, se si impiegano tracce di sostanza; il liquido violetto rapidamente imbrunisce.

Dalle acque eteree primitive, da cui si era separato a caldo l' idrotetrazone, si ottenne dopo alcune ore di riposo una piccola quantità di sostanza che fu raccolta su filtro e lavata con etere. Dal secondo filtrato, concentrato a b. m., si ebbe una seconda porzione di sostanza cristallina ed una terza fu ottenuta abbandonando all' evaporazione spontanea le ultime acque eteree contenenti l' eccesso di nitrito di amile. Queste tre porzioni furono lavate separatamente con alcool bollente, in cui erano quasi insolubili, e poi cristallizzate dal benzolo. I punti di fusione (150-151°, 149-150° e 150°) e la colorazione violetta con acido solforico concentrato dimostrarono che queste tre porzioni erano costituite da dipiperonaldifenilidrotetrazone come la porzione principale separatasi a caldo.

Lo stesso idrotetrazone si forma ossidando l' idrazone del pipe-

ronale con ossido giallo di mercurio in soluzione eterea. Dopo cinque ore di forte agitazione si filtrò, si distillò una buona parte dell' etere a b. m. e si lasciò evaporare il residuo spontaneamente all' aria. Si separò così una sostanza cristallina mista a materia resinosa che fu eliminata lavando il prodotto grezzo con alcool bollente. La parte rimasta indisciolta nell' alcool fu sciolta in benzolo a caldo, da cui per raffreddamento si separò in cristalli gialli fusibili a 151-151,5°.

Dall' alcool di lavaggio si separò per raffreddamento dapprima una piccola quantità di idrotetrazone e poi dal filtrato una sostanza aghiforme bianca fusibile a 101-103°, che era evidentemente idrazone rimasto inalterato. Avendo le esperienze col benzalfenilidrazone dimostrato, che anche la natura del solvente può influire sull' andamento della reazione, si fece l' ossidazione con ossido di mercurio in soluzione di cloroformio nella speranza di ottenere così il deidropiperonalfenilidrazone, di cui non si potè scoprire traccia operando nei modi suindicati. Anche in soluzione cloroformica l' idrazone si ossida facilmente, ma eliminando l' ossido di mercurio la soluzione cloroformica del prodotto di ossidazione annerisce intensamente ed abbandonata all' evaporazione spontanea lascia un residuo nero affatto resinoso.

Il deidropiperonalfenilidrazone fu ottenuto invece facilmente per

Azione del calore sul dipiperonaldifenilidrotetrazone.

L' esperienza fu fatta nel solito modo, riscaldando lentamente dei tubi da saggio secchi contenenti circa 1 grammo di idrotetrazone in un bagno di acido solforico. La fusione avvenne fra 145 e 148° con leggiero sviluppo di gas. Il liquido nerastro per raffreddamento si rapprese in una massa compatta, amorfa, friabile, che fu riscaldata a ricadere con alcool bollente, per liberarla dalla maggior parte di materia resinosa. Il residuo cristallino fu sciolto in poco benzolo ed alla soluzione si aggiunse alcool agitando. Precipitò subito una piccola quantità di materia amorfa, nerastra, resinosa, che fu eliminata per filtrazione. Il filtrato, da cui per aggiunta di nuovo alcool non precipitava più nulla, fu abbandonato all' evaporazione spontanea. Lentamente cristallizzò il pro-

dotto della trasposizione molecolare in granellini rosso-bruni che all' analisi diedero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1524 di sostanza fornirono gr. 0,3935 di anidride carbonica e gr. 0,0677 di acqua.

II. Gr. 0,112 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto misurati alla pressione di 761 mm. ed alla temperatura di 26°.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Carbonio. . . .	70,41	—
Idrogeno. . . .	4,93	—
Azoto.	—	12,10

Questi numeri dimostrano che la sostanza è un isomero dell' idrotetrazone, infatti per la formola $C_{28}H_{22}N_4O_4$ si calcola per cento:

Carbonio	70,29
Idrogeno	4,61
Azoto	11,71

La nuova sostanza imbrunisce verso 170° e fonde a 172-173° con leggiero sviluppo di gas, essa è quindi diversa dal terzo isomero possibile, cioè dall' osazone del piperile, che verrà descritto più avanti e che fonde a temperatura molto più alta. La sostanza fusibile a 172° deve essere perciò considerata come deidropiperonalfenilidrazone costituito secondo la formola

$$\begin{array}{l} (CH_2:O_2):C_6H_3.CH=N-N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad C_6H_5.NH.N= \quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C.C_6H_3:(O_2.CH_2) \end{array}$$

Azione del cloruro di benzoile e della potassa alcoolica sul dipiperonaldifenilidrotetrazone.

Piperil-β-osazone.

In un palloncino ben secco furono introdotti gr. 2 di dipiperonaldifenilidrotetrazone e gr. 7 di cloruro di benzoile. La sostanza si sciolse in parte già a freddo dando un liquido bruno; a 70°, agitando, si ebbe soluzione quasi completa. Verso 80° incominciò un debolissimo sviluppo di acido cloridrico ed allora si tolse il palloncino dal bagno e per eliminare le tracce di sostanza rimasta indisciolta si filtrò il liquido bruno denso, facendolo gocciolare in alcool. Si ebbe un leggiero sviluppo di calore causato dalla formazione di benzoato di etile e si osservò che già dal liquido caldo si separava una sostanza cristallina giallognola che fu filtrata, lavata sul filtro con alcool caldo, seccata e poi sciolta a caldo in benzolo. Essendo rimasta indisciolta una piccolissima quantità di sostanza, si filtrò la soluzione benzolica ed al filtrato si aggiunse alcool. Immediatamente precipitò il prodotto della reazione in cristalli aghiformi, giallognoli che furono lavati sul filtro con alcool e poi analizzati. Se si impiega una minore quantità di cloruro di benzoile, per esempio 6 gr. per 3 gr. di idrotetrazone, questo rimane in grandissima parte indisciolto, ma per leggiero riscaldamento a b. m. reagisce ugualmente, trasformandosi in un composto che a 85° non si scioglie neppur esso nel cloruro di benzoile. Il prodotto ottenuto in queste condizioni, purificato nel modo suindicato, fondeva alla stessa temperatura di quello ottenuto nella prima esperienza.

I risultati dell'analisi dimostrano che anche per azione del cloruro di benzoile si forma un isomero del dipiperonaldifenilidrotetrazone.

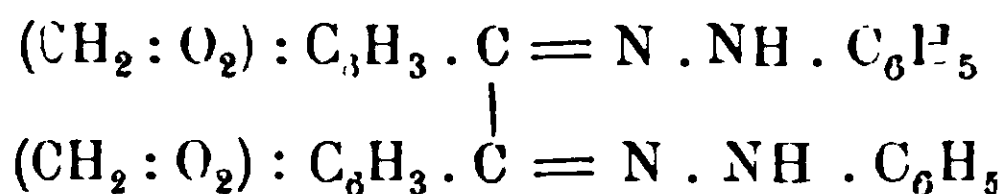
I. Gr. 0,2314 di sostanza diedero gr. 0,5968 di anidride carbonica e gr. 0,1003 di acqua.

II. Gr. 0,2196 di sostanza fornirono cc. 23,8 di azoto misurati alla pressione di 756 mm. ed alla temperatura di 25°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{28}H_{22}N_4O_4$	trovato	
		I.	II.
Carbonio	70,29	70,33	—
Idrogeno	4,61	4,81	—
Azoto	11,71	—	12,0

Il prodotto della trasposizione molecolare riscaldato lentamente fonde a 210-212^0. Riscaldando piuttosto rapidamente, la fusione avviene a 218-219^0 senza decomposizione. Questo punto di fusione ed il modo di formazione dimostrano che il composto è il β-osazone del piperile

$$\begin{array}{l} (CH_2 : O_2) : C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (CH_2 : O_2) : C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_5 \end{array}$$

già preparato di recente da Biltz e Wienands [1] facendo agire direttamente la fenilidrazina sul piperile. La sostanza ottenuta da questi chimici fonde anch'essa a 219^0 senza decomposizione e cristallizza, come il prodotto da me ottenuto dall'idrotetrazone, in piccolissimi aghi giallognoli.

Il piperil -α-osazone che si forma per ossidazione del piperonalfenilidrazone con l'ossigeno dell'aria, fonde invece a 183-184^0 con decomposizione.

Come fu già accennato, la trasformazione del dipiperonaldifenilidrotetrazone nell' osazone del piperile avviene anche per azione della potassa alcoolica. Le condizioni migliori per effettuare questa trasformazione sono le seguenti:

Si sciolgono 5 gr. di idrotetrazone nella minor quantità possibile di benzolo bollente e nella soluzione calda si versa la soluzione alcoolica anch' essa concentrata di 10 gr. di potassa caustica. Il liquido acquista subito un colore rosso-bruno intenso. Dopo un' ora di riscaldamento si distilla una parte del solvente fino ad incipiente intorbidamento e si versa poi la massa in un bicchiere. Si separa immediatamente un olio bruno, pesante che agitato si

[1] L. c.

rapprende lentamente in una densa poltiglia di cristalli rossastri. La cristallizzazione avviene rapidamente, se si aggiungono alla massa oleosa dei cristalli della stessa sostanza ottenuta in precedenti esperienze. Dopo alcune ore di riposo il prodotto della reazione viene filtrato, lavato bene con alcool, seccato e poi cristallizzato da un miscuglio di benzolo ed alcool. Il punto di fusione 218^0 e le altre proprietà, come pure il risultato dell'analisi dimostrano, che anche per azione della potassa alcoolica l'idrotetrazone derivante dal piperonale subisce, come il dibenzaldifenilidrotetrazone, la trasformazione in osazone.

Gr. 0,2392 di sostanza diedero cc. 24,8 di azoto misurati alla temperatura di 24^0 ed alla pressione di 755 mm.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{28}H_{22}N_4O_4$	trovato
Azoto	11,7	11,6

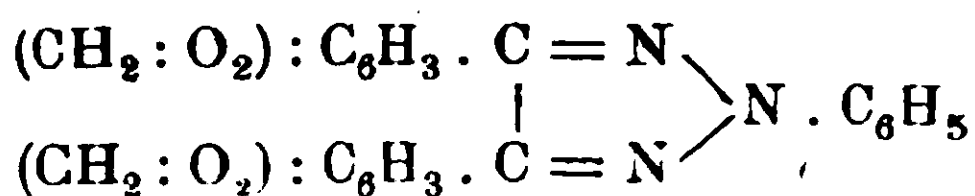
Da 5 gr. di idrotetrazone, operando nel modo suindicato, si ebbero gr. 3 di piperilosazone puro.

In un lavoro precedente [1] dimostrai che il benzil-β-osazone per ulteriore azione del cloruro di benzoile si trasforma in una sostanza bianca non contenente ossigeno dalla formola $(C_{14}H_{10}N)_x$ e fusibile a 211-213^0. Nella speranza di ottenere un composto analogo dal piperil-β-osazone feci agire anche su questo il cloruro di benzoile in grande eccesso ed alla temperatura di 100^0, impiegando la sostanza ottenuta dall'idrotetrazone. Avviene anche in questo caso una viva reazione con forte sviluppo di acido cloridrico, ma il prodotto della reazione si resinifica quasi totalmente, dimodochè impiegando 10 gr. di osazone non si ottenne che una piccolissima quantità di sostanza cristallina affatto insufficiente per un'analisi. Il prodotto precipitava dalla soluzione benzolica con alcool in fiocchi quasi bianchi che in tubicino non si alteravano fino a 240^0. Sulla lamina di platino la sostanza fondeva però bene.

[1] Gazz. chim. ital., 1896, vol. XXVI, [I], 441.

Distillazione secca del piperil-β-osazone.

Fenildipiperonalosotriazone

$$\begin{array}{l}(CH_2:O_2):C_6H_3\,.\,C=N\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\quad\; \rangle N\,.\,C_6H_5 \\ (CH_2:O_2):C_6H_3\,.\,C=N\diagup\end{array}$$

La decomposizione del piperilosazone per azione del calore è molto violenta, e non è possibile in questo caso raccogliere separatamente i prodotti della distillazione.

Si riscaldarono lentamente in palloncino a distillazione gr. 5 di osazone puro, ottenuto dall' idrotetrazone con potassa alcoolica. Dapprima la sostanza fuse con leggiero sviluppo di gas in un liquido rossastro, poi d' un tratto si decompose violentemente. Distillò un olio denso, rosso-bruno, che fu sciolto in etere. La soluzione fu agitata ripetutamente con acido cloridrico diluito e poi lavata con acqua.

Al liquido acido si aggiunse un eccesso di idrato potassico, che provocò un intorbidamento; si estrasse con etere, si seccò la soluzione eterea e si distillò il solvente. Rimase un olio che alle sue proprietà caratteristiche fu riconosciuto per anilina.

La soluzione eterea del prodotto primitivo dopo il trattamento con acido cloridrico ed il lavaggio con acqua fu seccata con cloruro di calcio e distillata a b. m. Il residuo rosso-bruno era oleoso e tale rimase anche dopo lungo riposo in essiccatore; a contatto dell'alcool si rapprese invece rapidamente, trasformandosi in una sostanza grigia cristallina, che fu filtrata e cristallizzata dall'alcool acquoso bollente.

All' analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1412 di sostanza diedero gr. 0,3538 di anidride carbonica e gr. 0,0546 di acqua.

II. Gr. 0,2634 di sostanza fornirono cc. 25,8 di azoto misurati alla temperatura di 22^0 ed alla pressione di mm. 767.

In 100 parti:

		calcolato per $C_{22}H_{15}N_3O_4$	trovato	
			I.	II.
Carbonio	264	68,57	68,33	—
Idrogeno	15	3,90	4,29	—
Azoto	42	10,91	—	11,2
Ossigeno	64	16,62	—	—
	385	100,00		

L' osotriazone si separa dall'alcool acquoso in cristalli bianchi microscopici fusibili a 153-155°.

Palermo, settembre 1899.

Sull' ossidazione del fenilidrazone dell' aldeide cinnamica;

di G. MINUNNI e G. ORTOLEVA.

(VII. Comunicazione sui prodotti di ossidazione degl' idrazoni).

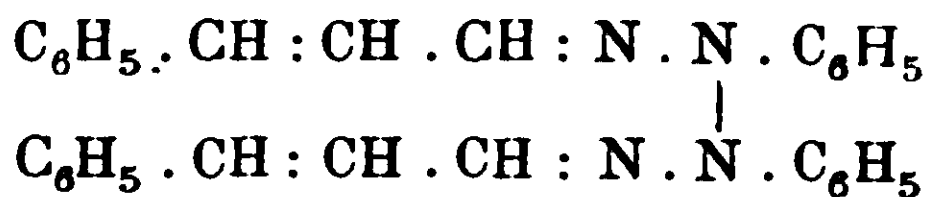
Sull' azione del nitrito di amile e dell' ossido giallo di mercurio sui fenilidrazoni di aldeidi aromatiche propriamente dette sono state istituite da uno di noi in questi ultimi anni numerose esperienze, già descritte in precedenti pubblicazioni. Completamente sconosciuto era rimasto invece finora il comportamento degli idrazoni delle aldeidi alifatiche e delle aldeidi miste rispetto agli ossidanti summenzionati.

Incoraggiati dagli interessanti risultati conseguiti finora colle aldeidi aromatiche, ci siamo proposti di colmare questa lacuna ed abbiamo iniziato la nuova serie di ricerche sottoponendo all'ossidazione il fenilidrazone dell' aldeide cinnamica

$$C_6H_5 . CH : CH . CH : N . NH . C_6H_5$$

Queste esperienze presentavano un certo interesse anche perchè trattavasi per la prima volta del fenilidrazone di un' aldeide contenente una catena laterale non satura.

Diciamo subito che i nostri sforzi per ottenere da questo idrazone un difenilidrotetrazone dalla formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : CH . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH : CH . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

sono rimasti completamente infruttuosi. L'idrazone dell'aldeide cinnamica non reagisce affatto con ossido giallo di mercurio in soluzione eterea. Con nitrito di amile anche in soluzione eterea avviene al contrario una reazione troppo energica; il prodotto si resinifica completamente ed eliminato il solvente per evaporazione spontanea oppure per distillazione a b. m., si ottiene come residuo una massa oleosa densa, nerastra, affatto incristallizzabile.

Una sostanza cristallina fu ottenuta invece sottoponendo l'idrazone dell'aldeide cinnamica all'ossidazione con ossido giallo di mercurio in soluzione di cloroformio. Ma anche in questo caso si formarono in quantità enormi prodotti resinosi ed il rendimento in prodotto cristallino fu scarsissimo.

Si operò nel modo seguente:

Gr. 20 di idrazone furono sciolti in circa 300 cc. di cloroformio e la soluzione dopo l'aggiunta di gr. 40 di ossido giallo di mercurio fu riscaldata a b. m. a ricadere per due ore. Si filtrò a caldo, si distillò una buona parte del solvente a b. m. e si abbandonò il residuo all'evaporazione spontanea. Dopo un giorno si aggiunse al residuo nerastro dell'alcool, il quale precipitò una polvere cristallina gialla, che fu filtrata, lavata sul filtro ripetutamente con alcool e purificata riprecipitandola con alcool dalla sua soluzione benzolica concentrata.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1763 di sostanza diedero gr. 0,5256 di anidride carbonica e gr. 0,0972 di acqua.

II. Gr. 0,1891 di sostanza diedero cc. 20,45 di azoto misurati alla pressione di mm. 764 ed alla temperatura di 26°.

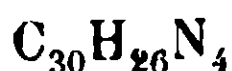
III. Gr. 0,1712 di sostanza fornirono cc. 18,55 di azoto misurati alla pressione di mm. 767 ed alla temperatura di 28,5°.

In 100 parti:

	trovato		
	I.	II.	III.
Carbonio	81,30	—	—
Idrogeno	6,12	—	—
Azoto	—	12,06	11,97

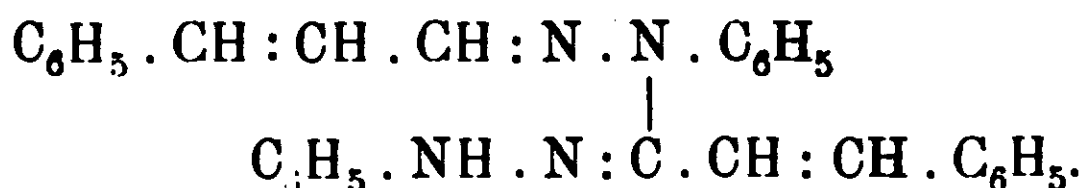
Questi risultati dimostrano che la nuova sostanza è realmente un prodotto di ossidazione formatosi da due molecole di idrazone per eliminazione di due atomi di idrogeno.

Infatti la formola

$$C_{30}H_{26}N_4$$

richiede per cento

Carbonio	360	81,46
Idrogeno	26	5,88
Azoto	56	12,66
	442	100,00

La sostanza si separa dal benzolo per aggiunta di alcool in forma di minutissimi cristalli giallognoli che si raggrumano a 200° e fondono a 203-204°. Essa non dà con acido solforico concentrato la reazione caratteristica degli idrotetrazoni; si scioglie invece nell' acido solforico con colorazione giallognola. È molto probabile che questo prodotto di ossidazione appartenga alia classe dei deidroidrazoni, rappresenti cioè il *deidrocinnamalfenilidrazone* costituito secondo la formola:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : CH . CH : N . \underset{|}{N} . C_6H_5 \\ \qquad\quad C_6H_5 . NH . N : C . CH : CH . C_6H_5. \end{array}$$

Il rendimento scarsissimo non ci ha permesso di controllare con altri fatti l'esattezza di questa formola.

Palermo, settembre 1899.

Sull'ossidazione del fenilidrazone dell'aldeide salicilica;

di G. MINUNNI e C. CARTA-SATTA.

(VIII. Comunicazione sui prodotti di ossidazione degl'idrazoni).

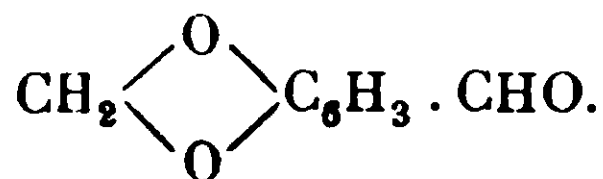
In due precedenti pubblicazioni uno di noi ha già comunicato i risultati delle esperienze finora istituite sul comportamento dei fenilidrazoni delle ossialdeidi all'ossidazione.

Queste ultime però furono finora impiegate esclusivamente sotto forma di eteri e cioè l'aldeide p-ossibenzoica allo stato di etere metilico

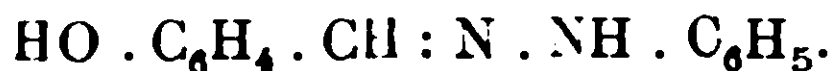
$$CH_3 . O . C_6H_4 . CHO$$

(aldeide anisica)

e l'aldeide protocatechica sotto forma di etere metilenico

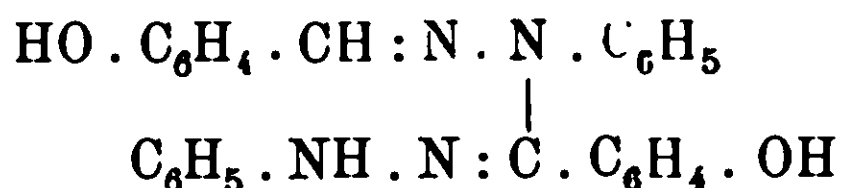
$$CH_2\langle {}^{O}_{O} \rangle C_6H_3 . CHO.$$

(piperonale)

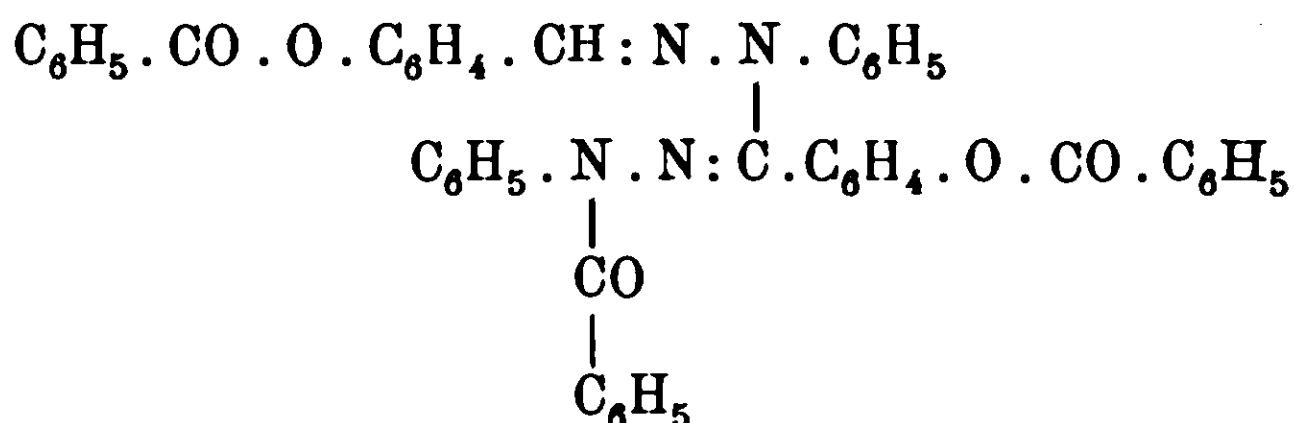
In questa nota descriveremo le esperienze sull'azione del nitrito di amile in soluzione eterea sul fenilidrazone di un' ossialdeide contenente un ossidrile libero, cioè sull'idrazone dell'aldeide o-ossibenzoica o salicilica:

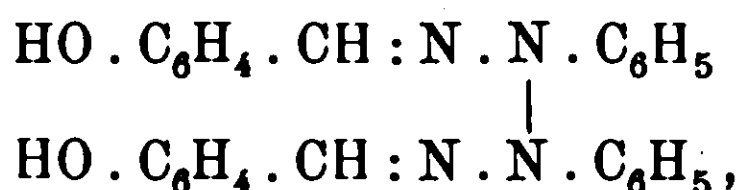
$$HO . C_6H_4 . CH : N . NH . C_6H_5.$$

Dal prodotto della reazione fra questa sostanza ed il nitrito di amile non potemmo isolare che un solo composto ben definito, il quale, come dimostrano i risultati dell' analisi, si forma nel solito modo, cioè per riunione di due molecole di idrazone con eliminazione di due atomi di idrogeno. I fatti che abbiamo raccolto sul comportamento chimico di questo composto, ne chiariscono completamente la costituzione. Esso non possiede nessuna delle proprietà caratteristiche e generali dei difenilidrotetrazoni, non dà cioè con acido solforico concentrato la colorazione azzurro-violetta, nè si

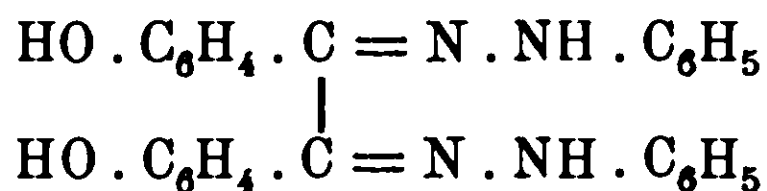
trasforma in un isomero per azione del calore, del cloruro di benzoile o della potassa alcoolica.

Trattata con cloruro di benzoile in condizioni opportune la sostanza in questione fornisce invece un derivato tribenzoilico ben cristallizzato, il che dimostra che essa appartiene alla classe dei deidroidrazoni, rappresenta cioè il *deidro-o-ossibenzalfenilidrazone* costituito secondo la formola

$$\begin{array}{l} HO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH : N \,.\, N \,.\, C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 \,.\, NH \,.\, N : C \,.\, C_6H_4 \,.\, OH \end{array}$$

Una sostanza così costituita contiene tre atomi di idrogeno eterificabili e può dare quindi un derivato tribenzoilico, la cui costituzione è espressa dalla formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, CO \,.\, O \,.\, C_6H_4 \,.\, CH : N \,.\, N \,.\, C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad C_6H_5 \,.\, N \,.\, N : C \,.\, C_6H_4 \,.\, O \,.\, CO \,.\, C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad CO \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad C_6H_5 \end{array}$$

Invece il di-o-ossibenzaldifenilidrotetrazone,

$$\begin{array}{l} HO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH : N \,.\, N \,.\, C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ HO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH : N \,.\, N \,.\, C_6H_5 , \end{array}$$

la cui formazione sarebbe possibile nell' ossidazione dell' idrazone, non contiene che due soli atomi di idrogeno eterificabili. Si potrebbe fare un' altra supposizione, ammettendo che il prodotto di ossidazione rappresenti il salicil-β-osazone,

$$\begin{array}{l} HO \,.\, C_6H_4 \,.\, C = N \,.\, NH \,.\, C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ HO \,.\, C_6H_4 \,.\, C = N \,.\, NH \,.\, C_6H_5 \end{array}$$

formatosi per eliminazione di due atomi di idrogeno metinici da due molecole di o-ossibenzalfenilidrazone e che dei quattro atomi

di idrogeno eterificabili tre solamente abbiano preso parte alla reazione col cloruro di benzoile. Questa ipotesi deve essere però esclusa in modo assoluto pel fatto che il β-osazone del salicile è stato già preparato per altra via da H. Biltz [1], il quale trovò per il composto il punto di fusione 281-282°, mentre il prodotto di ossidazione da noi ottenuto dall'o-ossibenzalfenilidrazone fonde già a 210°.

L'ossidazione con nitrito di amile dei fenilidrazoni delle tre ossialdeidi finora studiate procede dunque in ciascun caso in modo diverso. L'idrazone dell'aldeide anisica fornisce contemporaneamente due prodotti di ossidazione isomeri, cioè il dianisaldifenilidrotetrazone ed il deidroanisalfenilidrazone. L'idrazone del piperonale fornisce invece un solo prodotto di ossidazione, il dipiperonaldifenilidrotetrazone, che per azione del calore e per azione del cloruro di benzoile o potassa alcoolica si trasforma rispettivamente in un deidrofenilidrazone e nell'osazone di un dichetone. Finalmente l'o-ossibenzalfenilidrazone fornisce anch'esso un solo prodotto di ossidazione, il quale però non è un difenilidrotetrazone, ma appartiene invece alla classe dei deidrofenilidrazoni.

Descrizione delle esperienze.

I. *Deidro-o-ossibenzalfenilidrazone.*

L'idrazone impiegato fu preparato versando nella soluzione alcoolica dell'aldeide salicilica la quantità calcolata di fenilidrazina sciolta anch'essa in alcool. Dopo alcune ore di riposo l'idrazone separatosi in cristalli giallognoli fu filtrato e lavato sul filtro con alcool. Esso era già puro, perchè fondeva esattamente a 142-143°. Per l'ossidazione si sospesero gr. 20 di idrazone in circa 500 cc. di etere secco, si aggiunsero gr. 20 di nitrito di amile e si riscaldò a ricadere per circa tre ore. La reazione si manifestò con sviluppo di vapori rossi. L'idrazone a poco a poco si sciolse completamente e la soluzione rimase del tutto limpida durante il riscaldamento. Dopo molte ore di riposo si trovò sul fondo del

[1] Liebig's Annalen, Vol. 305, pag. 180.

pallone una massa compatta, cristallina di colore giallo-rossastro, che fu sminuzzata, filtrata e lavata con etere sul filtro. Questa sostanza fondeva a 209-210° con violento sviluppo di gas. Da 20 gr. di idrazone si ebbero in media gr. 15 di prodotto di ossidazione. Questo era pochissimo solubile anche a caldo nel cloroformio, nell' acido acetico glaciale, nell' alcool e nell' acetone. Il miglior solvente è il benzolo, in cui però la sostanza è poco solubile anche a caldo. Per cristallizzazione frazionata il prodotto grezzo fu diviso in parecchie porzioni, le quali fondevano tutte alla stessa temperatura.

Dal benzolo caldo la sostanza si separa sotto forma di una polvere giallognola che si raccoglie al fondo del bicchiere in croste compatte molto dure. Ciò può essere evitato, precipitando la sostanza dalla sua soluzione benzolica concentrata per l'aggiunta di molto alcool. Agitando il liquido, si separavano dei fiocchi giallognoli costituiti da minutissimi cristalli aghiformi ohe fondevano con sviluppo di gas a 210°, cioè quasi alla stessa temperatura della sostanza non cristallizzata. Perciò nelle esperienze che descriveremo in seguito impiegammo direttamente il prodotto grezzo ben lavato con etere, anche perchè la cristallizzazione di quantità piuttosto grandi di sostanza è molto incomoda a causa della sua poca solubilità.

L' analisi del prodotto cristallizzato diede i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2641 di sostanza fornirono gr. 0,7135 di anidride carbonica e gr. 0,1257 di acqua.

II. Gr. 0,3201 di sostanza fornirono cc. 37,8 di azoto misurati alla temperatura di 24° ed alla pressione di 762 mm.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	73,68	—
Idrogeno	5,28	—
Azoto	—	13,27

Questi numeri corrispondono a quelli richiesti dalla formola del deidro-o-ossibenzalfenilidrazone, per la quale si calcola per cento:

C_{26} =	312	73,93
H_{22} =	22	5,22
N_4 =	56	13,27
O_2 =	32	7,58
	422	100,00

Il nuovo deidroidrazone si scioglie solo in tracce negl' idrati alcalini; nell' acido solforico concentrato si scioglie invece facilmente, dando una soluzione verdognola. Si tentò la trasformazione in un isomero per azione del calore, riscaldando la sostanza a piccole porzioni entro tubi da saggio ben secchi immersi in un bagno di acido solforico. La fusione avvenne verso 215° ed immediatamente si tolsero i tubi dal bagno e si raffreddò rapidamente la massa, che fu polverizzata, lavata con alcool caldo, sciolta in benzolo a caldo e precipitata con alcool. La polvere cristallina giallognola così ottenuta fondeva esattamente a 210-211°. Il deidroidrazone era dunque rimasto inalterato nella fusione.

II. *Derivato tribenzoilico del deidro-o-ossibenzalfenilidrazone.*

Facendo agire direttamente il cloruro di benzoile sul deidroidrazone alla temperatura del b. m. bollente, ha luogo una reazione troppo energica con resinificazione completa del prodotto, di modo che non è possibile ricavare dalla massa nera oleosa nemmeno tracce di sostanza cristallina. Il metodo di Schotten-Baumann non poteva in questo caso essere applicato a causa della quasi insolubilità del prodotto di ossidazione negli alcali.

Risultati molto soddisfacenti diede invece il nuovo metodo di eterificazione in presenza di piridina, in cui il deidroidrazone si scioglie facilmente già a temperatura ordinaria. Aggiungendo alla soluzione cloruro di benzoile, si osserva un leggiero innalzamento di temperatura, ma in queste condizioni la sostanza non reagisce e riprecipita inalterata per aggiunta di acqua alla soluzione piridica.

Un nuovo composto ben cristallizzato fu ottenuto invece operando come segue. Si sospesero grammi 15 di deidro-o-ossibenzal-

fenilidrazone in circa 60 cc. di piridina e si aggiunsero gr. 15 di cloruro di benzoile. La massa si riscaldò e l'idrotetrazone si sciolse quasi completamente. Riscaldando in b m. bollente, si ebbe una soluzione affatto limpida, da cui per raffreddamento si separava una sostanza in grosse lamine che a caldo si ridiscioglievano. Dopo un'ora e mezzo si sospese il riscaldamento e si filtrò la soluzione piridica per eliminare la sostanza che si separava in lamine. Questo prodotto si scioglieva bene nella piridina e nell'alcool, ed all'aria si rammolliva trasformandosi in una massa semisolida; esso fu trascurato, anche perchè si formava in piccola quantità. La soluzione piridica filtrata fu versata in molta acqua. Si separò una materia giallognola, pastosa, di aspetto piuttosto resinoso, che non indurì nemmeno dopo due giorni. Si decantò il liquido; la massa semisolida fu lavata nel bicchiere con acqua, introdotta in un pallone e riscaldata a ricadere con circa 300 cc. di alcool. Dapprima la sostanza fuse, trasformandosi in un olio denso giallognolo, indi dopo circa mezz'ora di riscaldamento si sciolse quasi completamente, ma subito dopo dal liquido bollente si separò un prodotto giallognolo cristallizzato in prismi duri, pesanti e lucenti, che furono filtrati e lavati sul filtro con alcool caldo.

Questa sostanza era pochissimo solubile in alcool bollente, si scioglieva invece facilmente nel benzolo caldo e per aggiunta di molto alcool si separava lentamente in forma di grossi cristalli prismatici leggermente colorati in giallo.

Agitando la soluzione, la sostanza si separava in aghi sottili, giallognoli, che dopo una seconda cristallizzazione fondevano a 156-157^0 senza sviluppo di gas in un liquido nerastro.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2482 di sostanza diedero cc. 16,7 di azoto misurati alla temperatura di 26^0 ed alla pressione di mm. 766.

II. Gr. 0,2961 di sostanza fornirono cc. 19,7 di azoto misurati alla pressione di 765 mm. ed alla temperatura di 26^0.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Azoto	7,52	7,43

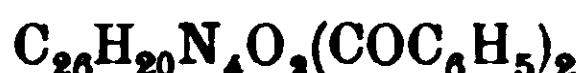
Questi numeri conducono alla formola

$$C_{26}H_{19}N_4O_2(COC_6H_5)_3 = C_{47}H_{34}N_4O_5$$

di un derivato tribenzoilico del deidro-o-ossibenzalfenilidrazone, per la quale si calcola per cento

Azoto 7,62.

Per un derivato dibenzoilico dalla formola

$$C_{26}H_{20}N_4O_2(COC_6H_5)_2$$

si calcola invece 8,88 $^0/_0$ di azoto.

Il derivato tribenzoilico fu saponificato. Si sciolsero gr. 2 di sostanza in poco benzolo, e si aggiunse la soluzione alcoolica diluita di gr. 0,5 di idrato potassico. Dopo circa un'ora di riscaldamento a ricadere a b. m. si filtrò. Per raffreddamento si separò una polvere cristallina, giallognola, che lavata con alcool sul filtro e seccata fondeva esattamente a 210^0, era dunque deidro-o-ossibenzalfenilidrazone.

Palermo. Settembre 1899.

Sul nuovo metodo di eterificazione in presenza di piridina;

di GAETANO MINUNNI.

Per caratterizzare le sostanze organiche e per constatare in esse la presenza dell'idrogeno ammidico o immidico e dell'idrogeno ossidrilico si ricorre assai di frequente alla preparazione dei derivati benzoilici, cioè alla sostituzione dell'idrogeno col radicale benzoile. Per effettuare questa reazione s'impiega quasi sempre il cloruro di benzoile e solo in pochi casi speciali, così per esempio nell'acilizzazione del gruppo ammidico, si può raggiungere lo scopo fondendo la base con anidride benzoica.

Fino a pochi anni or sono, l'unico modo di operare conosciuto consisteva nel far agire il cloruro di benzoile direttamente sulla sostanza in esame, quasi sempre alla temperatura del b. m. Questo metodo, a causa del forte potere resinificante del cloruro di benzoile, lascia sempre molto a desiderare per quanto riguarda il rendimento in derivato benzoilico, ed anzi non è raro il caso, in cui per azione diretta del cloruro acido sulla sostanza organica si ottiene una massa talmente resinosa che non si riesce in nessun modo a ricavarne traccia di prodotto cristallino.

Un'importante modificazione fu introdotta da C. Schotten ed E. Baumann, i quali ottennero i derivati benzoilici con ottimo rendimento, facendo agire il cloruro di benzoile sulla soluzione alcalina della sostanza a temperatura ordinaria. Per la prima volta questo metodo fu applicato da Schotten (1) che nel 1884 preparò così la benzoilpiperidina. Due anni dopo Baumann (2) dimostrò che anche gli alcoli e gli idrati di carbonio solubili in acqua possono essere facilmente beazoilati a temperatura ordinaria in presenza di idrato alcalino. Il metodo di Schotten-Baumann è stato in seguito estesamente applicato da molti altri chimici e fornisce risultati soddisfacenti, specialmente coi composti contenenti idrogeno ossidrilico. Esso non si può però applicare in quei casi molto numerosi, in cui la sostanza da eterificare è insolubile nell'acqua o negli idrati alcalini, e nemmeno quando il cloruro acido, come p. e. il cloruro di acetile, oppure la sostanza da eterificare vengono facilmente decomposti dall'idrato alcalino.

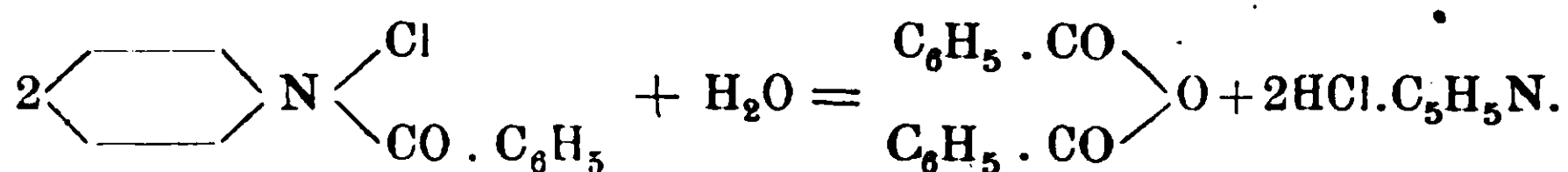
Di applicazione molto più estesa è invece il metodo di acilizzazione in soluzione di piridina, il quale, sebbene introdotto soltanto da poco tempo nella pratica di laboratorio, ha già acquistato una grande importanza per i vantaggi che offre. Infatti la piridina scioglie con grande facilità quasi tutte le sostanze organiche e permette di eterificare tanto i composti ossidrilici, quanto i derivati dell'ammoniaca. Data poi la proprietà della piridina di mescolarsi coll'acqua in tutte le proporzioni, è facilissimo nella massima parte dei casi isolare il prodotto della reazione precipitandolo con acqua.

(1) Berichte. XVII, pag. 2545; v. pure Berichte, XXIII, 3430.

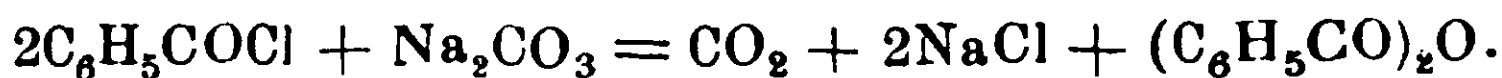
(2) Berichte, XIX, pag. 3218.

In questa nota mi propongo di esporre, più brevemente che mi sarà possibile, i risultati conseguiti col metodo della piridina dai chimici che lo hanno finora applicato.

Il primo caso di eterificazione col cloruro di benzoile mediante la piridina fu osservato da me nel 1892 ([1]). Desiderando chiarire il processo di formazione dell' acido deidroacetico dal cloruro di acetile e piridina, feci agire su questa base il cloruro di benzoile e riuscii ad isolare un prodotto di addizione, il quale con acqua forniva anidride benzoica e cloridrato di piridina secondo l' equazione

$$2\,C_5H_5N\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown CO\,.\,C_6H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5\,.\,CO\diagdown\\ C_6H_5\,.\,CO\diagup\end{matrix}O + 2HCl.C_5H_5N.$$

Questa reazione è così netta che può essere utilizzata con vantaggio per la preparazione dell' anidride benzoica, la quale si forma con un rendimento di circa l' 80 % della quantità teorica. La piridina impiegata può essere naturalmente quasi tutta ricuperata.

Operando con cloruro di acetile, Dennstedt e Zimmermann ([2]), che per la prima volta avevano osservato la proprietà della piridina di addizionare i cloruri acidi, non ottennero traccia di anidride acetica; in soluzione eterea ebbero un prodotto di addizione che con acqua si scindeva in piridina ed acido acetico; facendo agire direttamente il cloruro sulla piridina, la reazione è invece molto più complessa e trattando con acqua il prodotto solido che si forma, si ottiene con scarso rendimento acido deidroacetico. La formazione dell' anidride benzoica dal cloruro di benzoile e piridina fu osservata nuovamente verso la fine del 1894 da A. Deninger ([3]), al quale sfuggì evidentemente la nota pubblicata da me due anni prima, dappoichè quest' ultima non fu da lui citata. Deninger operò con carbonato sodico che da solo non ha nessuna azione sul cloruro di benzoile, in presenza di piridina reagisce invece molto energicamente secondo l' equazione:

$$2C_6H_5COCl + Na_2CO_3 = CO_2 + 2NaCl + (C_6H_5CO)_2O.$$

([1]) Gazz. chim. it., Vol. XXII, (II), p. 213.

([2]) Berichte XIX, 1886, p. 75.

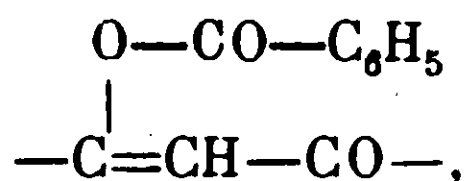
([3]) Journal f. prakt. Chemie, vol. 50, p. 479.

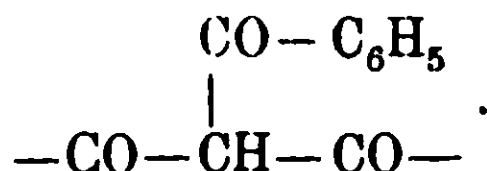
Come hanno dimostrato le mie esperienze summenzionate, la formazione dell' anidride ha luogo anche senza il carbonato sodico. Poco tempo dopo lo stesso Deninger ([1]) trovò che se si fa agire a temperatura ordinaria il cloruro di acetile od il cloruro di benzoile sulla piridina contenente in soluzione una base immidica, l' idrogeno immidico di quest' ultima viene facilmente sostituito dal radicale acetile o benzoile. In tal modo Deninger ottenne facilmente dalla tiocarbanilide i derivati monoacetilico e dibenzoilico che non aveva potuto preparare col metodo di Schotten-Baumann.

Le prime esperienze di acilizzazione di composti ossigenati col metodo della piridina furono eseguite da L. Claisen ([2]), il quale preparò così i derivati benzoilici degli 1,3-dichetoni e degli eteri di acidi 1,3-chetonici. Claisen osservò inoltre il fatto molto importante che trattando con cloruro di benzoile in presenza di piridina i composti contenenti l' aggruppamento atomico

$$-CO-CH_2-CO-,$$

il benzoile va a legarsi all' ossigeno formando O-benzoilderivati

$$\begin{array}{l} \quad O-CO-C_6H_5 \\ \quad | \\ -C=CH-CO-, \end{array}$$

mentre per azione del cloruro acido sui sali alcalini si ottengono esclusivamente C-benzoilderivati

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CO-C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ -CO-CH-CO- \end{array}$$

Un altro caso, in cui col metodo della piridina si ottiene un derivato benzoilico diverso da quello che si forma in presenza di idrato sodico, fu osservato da P. Rabe ([3]) nell' acilizzazione del fenilisossazolone.

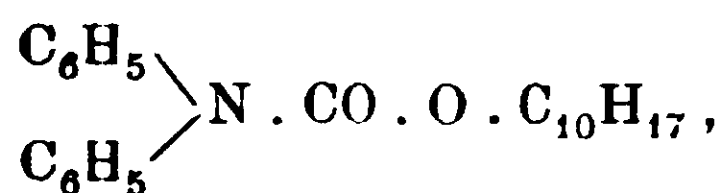
([1]) Berichte, XXVIII, pag. 1322.

([2]) Liebig's Annalen, vol. 291, pag. 106-111; vedi pure W. Wislicenus, Liebig's Annalen, vol. 291, pag. 195.

([3]) Berichte, XXX, pag. 1614.

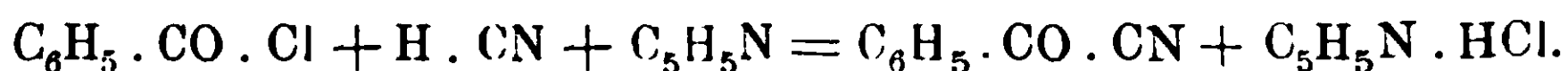
Il metodo della piridina fu poi applicato da H. Erdmann [1] per preparare il carbonato del mentolo, facendo agire su questo corpo la piridina ed il fosgeno in soluzione cloroformica. Il butirrato, l'isobutirrato, l'isovalerianato ed il palmitato del rodinolo furono preparati l'anno scorso da E. Erdmann [2] per azione dei corrispondenti cloruri acidi sulla soluzione piridica dell'alcool.

H. Erdmann e P. Huth [3] riuscirono a preparare anche il difeniluretano del rodinolo,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} N . CO . O . C_{10}H_{17} ,$$

facendo agire su questo alcool in presenza di piridina il cloruro dell'acido difenilcarbaminico $(C_6H_5)_2N . CO . Cl$; in modo analogo fu preparato il rodinol-β-dinaftiluretano.

Questi derivati uretanici del rodinolo furono utilizzati da Erdmann ed Huth per ricercare qualitativamente e per determinare quantitativamente negli olî essenziali questo alcool tanto importante per l'industria dei profumi.

Continuando le sue ricerche sull'acilizzazione dei composti organici in presenza di piridina, Claisen [4] osservò il fatto molto interessante, che facendo agire la piridina sulla soluzione eterea del miscuglio di acido cianidrico e cloruro di benzoile, si forma con ottimo rendimento ed a temperatura ordinaria il cianuro di benzoile secondo l'equazione

$$C_6H_5 . CO . Cl + H . CN + C_5H_5N = C_6H_5 . CO . CN + C_5H_5N . HCl.$$

Claisen crede che questo metodo potrà essere utilizzato con vantaggio per preparare anche i cianuri degli altri radicali acidi, sostanze molto importanti per la sintesi organica, ma finora poco accessibili, perchè l'antico metodo di preparazione che consiste nel fare agire i cloruri acidi sul cianuro di argento o di mercurio, è troppo costoso e dà molto spesso rendimenti assai scarsi.

[1] Journal f. prakt. Chemie, vol. 56, pag. 43.
[2] Berichte, XXXI, pag. 356.
[3] Journal für prakt. Chemie, vol. 56, pag. 6-42.
[4] Berichte, XXXI, pag. 1023.

Ricerche sistematiche sull' acilizzazione dei composti organici in presenza di piridina sono state eseguite di recente da A. Einhorn ed F. Hollandt [1] e da R. Walther e St. Wlodkowski [2].

Einhorn e Hollandt hanno studiato il comportamento degli alcoli e dei fenoli col cloruro di acetile e col cloruro di benzoile, Walther e Wlodkowski si sono invece occupati dell'azione di questi cloruri sulle alchiluree aromatiche.

Acilizzando gli alcoli polivalenti col metodo della piridina si ottengono spesso risultati diversi da quelli che fornisce il metodo di Schotten-Baumann. Così ad esempio l'eritrite dà con quest'ultimo metodo solamente un tribenzoato, in presenza di piridina invece un miscuglio di di-, tri- e tetrabenzoato, che facilmente possono essere separati. Al contrario dalla mannite si ottiene secondo Schotten-Baumann un pentabenzoato, in presenza di piridina invece la dibenzoilmannite.

Dei fenoli monovalenti (guajacolo, eugenolo, β-naftolo) si possono ottenere con facilità in soluzione piridica i derivati acetilici e benzoilici. Speciale importanza ha il metodo della piridina per eterificare parzialmente i fenoli polivalenti che vengono alterati facilmente dagli alcali. Dal pirogallolo si può così ottenere, insieme a piccole quantità di tribenzoato, il monobenzoilderidato con buon rendimento. L' acido gallico ed il suo etere metilico forniscono in soluzione piridica i corrispondenti derivati tribenzoilici. Degno di nota è il fatto, che il metodo della piridina permette di eterificare a freddo anche in soluzione acida; così dall' eugenolo e dall' i-eugenolo si ottengono con rendimento quantitativo i derivati acetilici sciogliendo i fenoli in acido acetico glaciale contenente della piridina e facendo gocciolare nella soluzione cloruro di acetile.

Einhorn e Hollandt hanno inoltre osservato che mediante il cloruro di benzoile in soluzione di acido acetico glaciale si possono preparare a freddo derivati acetilici. Così dagli eugenoli e dal β-naftolo si ottengono i derivati acetilici trattando con cloruro di benzoile in presenza di piridina la soluzione dei fenoli in acido acetico glaciale. Per azione del fosgeno sugli acidi organici a temperatura elevata si formano, come è noto, i corrispondenti clo-

[1] Liebig's Annalen, vol. 301, pag. 95.

[2] Journal für prakt. Chemie, vol. 59, pag. 266.

ruri [1]. In presenza di piridina questa reazione ha luogo già a temperatura ordinaria e può essere utilizzata per acilizzare i fenoli impiegando gli acidi liberi invece dei cloruri o delle anidridi. In questo modo Einhorn ed Hollandt prepararono i derivati acetilico, propionilico, i-butirilico ed i-valerilico del β-naftolo ed i formilderivati dei due eugenoli.

Buoni risultati col metodo della piridina furono ottenuti anche da Walther e Wlodkowski, i quali prepararono i derivati acetilici e benzoilici della fenilurea, dell'orto- e della paratolilurea e della m-xililurea. Le due naftiluree invece non reagirono in presenza di piridina nè col cloruro di benzoile, nè col cloruro di acetile.

Un'altra prova dei vantaggi che offre il nuovo metodo di acilizzazione, è stata data da me insieme al Dott. Carta-Satta nel lavoro precedente sul deidro-o-ossibenzalfenilidrazone, di cui non era stato possibile ottenere un derivato benzoilico, nè per azione diretta del cloruro di benzoile, nè col metodo di Baumann. Trattato invece con cloruro di benzoile in soluzione di piridina, il deidroidrazone fornì un bellissimo derivato tribenzoilico, la cui formazione ci permise di chiarire la costituzione del prodotto di ossidazione e l'andamento della reazione fra l'o-ossibenzalfenilidrazone ed il nitrito di amile.

Per acilizzare gli alcoli ed i fenoli coi cloruri acidi, si scioglie la sostanza in cinque fino a dieci parti in peso di piridina e si aggiunge la quantità calcolata di cloruro acido, raffreddando la soluzione. Spesso il liquido diventa rosso e si separa cloridrato di piridina. Ordinariamente dopo cinque o sei ore di riposo a temperatura ordinaria la reazione è già finita. Si fa allora gocciolare la massa in acido solforico o cloridrico diluito e freddo, e così il prodotto della reazione si separa solido oppure come un olio che presto si rapprende. Se il composto ossidrilico si scioglie a freddo difficilmente nella piridina, si aggiunge il cloruro acido alla soluzione calda. Per acilizzare i fenoli cogli acidi liberi mediante il fosgeno, si scioglie il fenolo nella piridina contenente la quantità calcolata dell'acido, il cui radicale deve essere introdotto nel fenolo, e si aggiunge al liquido raffreddato la quantità calcolata di

(1) Kempf, Journ. f. prakt. chem., vol. 1, pag. 414.

fosgeno gassoso, oppure sciolto in toluolo; facendo poi gocciolare il liquido in acqua, il derivato formatosi precipita, oppure rimane disciolto nel toluolo.

Anche in presenza di piridina le sostanze contenenti idrogeno immidico reagiscono in generale coi cloruri acidi meno energicamente dei composti ossidrilici. In questi casi dopo l' aggiunta del cloruro è necessario quasi sempre riscaldare la massa a b. m. per qualche ora, perchè a temperatura ordinaria la reazione o rimane incompleta, oppure non ha affatto luogo. Se il composto è poco solubile anche a caldo nella piridina, basta sospenderlo in una quantità di base insufficiente per sciogliergo, indi aggiungere la quantità calcolata di cloruro di benzoile e riscaldare a b. m. Mano mano che la reazione procede, la sostanza si scioglie e dopo un'ora o due di riscaldamento si ottiene quasi sempre una soluzione completa.

Operando con cloruro di acetile, la reazione è in certi casi molto energica e per evitare decomposizione è necessario far gocciolare il cloruro nella soluzione piridica del composto raffreddata a 0^0. Il miscuglio viene poi riscaldato per poco tempo a b. m.

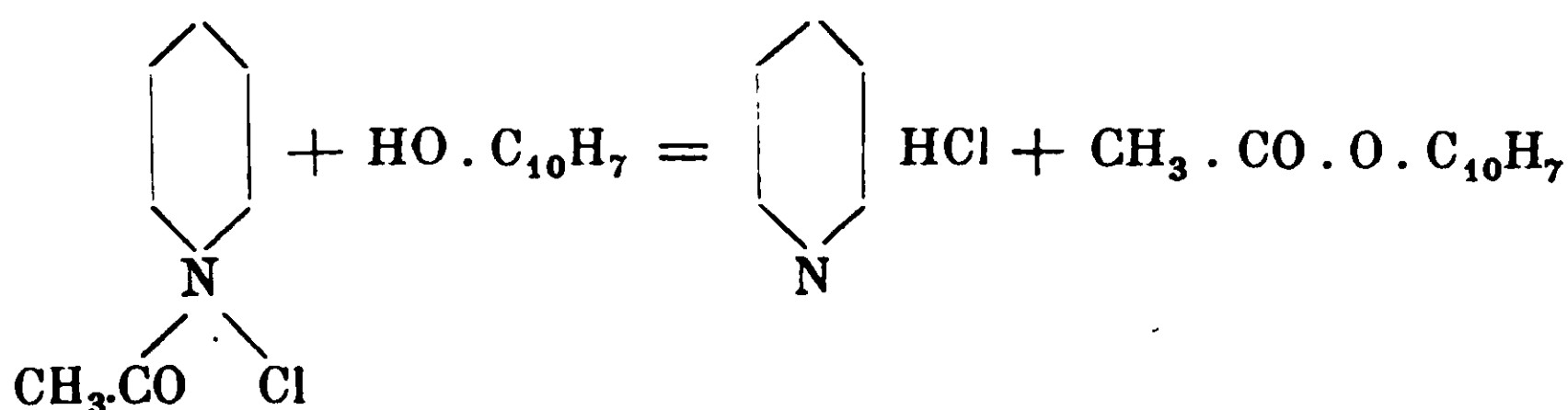
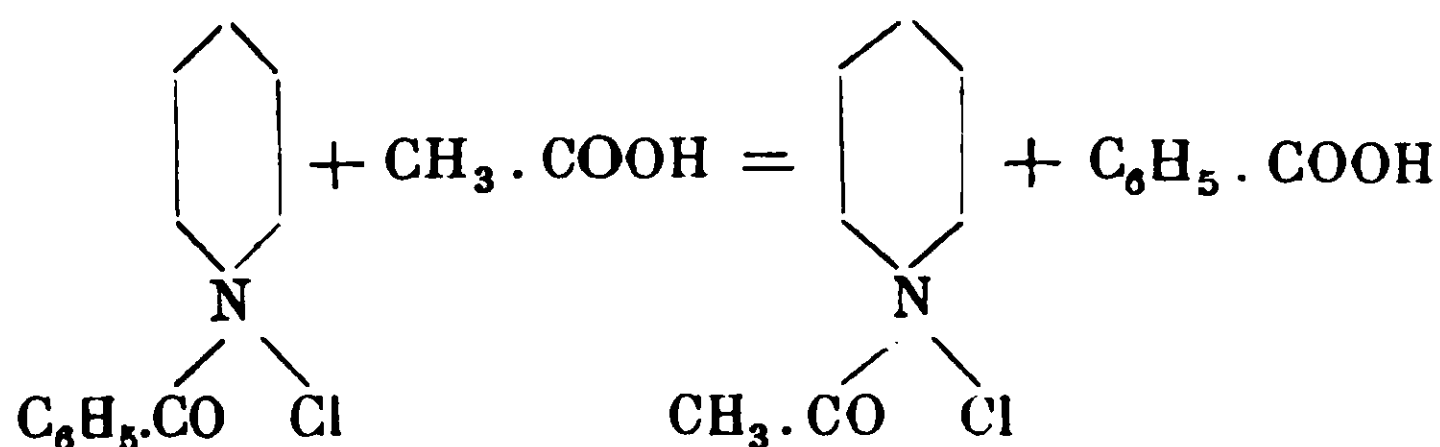
Come feci rilevare in principio di questa nota, io spiego la formazione dell'anidride benzoica, ammettendo che la piridina scinda il cloruro di benzoile e che i componenti di quest' ultimo

$$Cl— \quad e \quad C_6H_5.CO—$$

si addizionino all' atomo di azoto divenuto pentavalente. Il prodotto di addizione, che riuscii ad isolare, fornisce per trattamento con acqua cloridrato di piridina ed anidride benzoica.

Anche gli altri autori che finora si sono occupati dell'argomento, interpretano in questo modo l' acilizzazione dei composti organici in presenza di piridina. Il prodotto di addizione del cloruro acido e piridina reagisce con la sostanza da eterificare iu modo che l' idrogeno ammidico, immidico od ossidrilico di quest' ultima viene sostituito dal radicale acido. Per quanto riguarda la formazione dei derivati acetilici per azione del cloruro di benzoile e piridina sulla soluzione dei fenoli in acido acetico glaciale, le esperienze di Einhorn ed Hollandt (l. c.) hanno dimostrato che questa reazione avviene in due fasi, le quali nel caso del β-naftolo possono essere rappresentate con le seguenti equazioni:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}(\text{Cl})\text{NC}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{.COOH} = \text{CH}_3\text{.CO}(\text{Cl})\text{NC}_5\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{.COOH}$$

$$\text{CH}_3\text{.CO}(\text{Cl})\text{NC}_5\text{H}_5 + \text{HO.C}_{10}\text{H}_7 = \text{C}_5\text{H}_5\text{N HCl} + \text{CH}_3\text{.CO.O.C}_{10}\text{H}_7$$

Per completare questa rivista non mi resta che far menzione delle esperienze eseguite di recente in questo laboratorio dal dottor G. Ortoleva [1], il quale ha dimostrato, come la piridina si possa impiegare con successo anche nella jodurazione delle sostanze organiche. Infatti facendo agire il jodio sulla soluzione piridica dell'acido cinnamico, si forma jodocinnamato di piridina, da cui si ottiene un nuovo acido jodocinnamico contenente il jodio nella posizione β.

Nel prossimo anno scolastico mi propongo di continuare le ricerche suli' impiego della piridina nella sintesi organica.

Palermo. Settembre 1899.

---

(1) Gazz. chim. ital., Vol. XXIX, 1899, [1], pag. 503.

Nuove ricerche sull'azione dell' idrossilammina sull' acido deidroacetico;

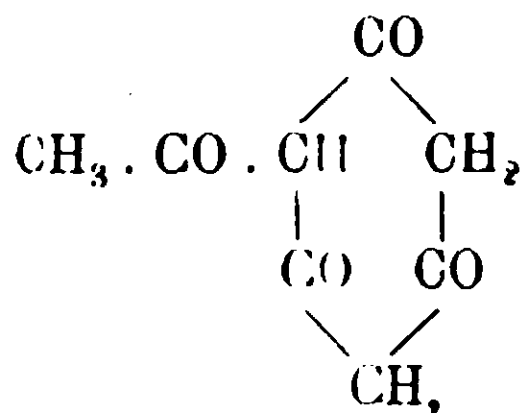
di GAETANO MINUNNI.

La costituzione dell'acido deidroacetico,

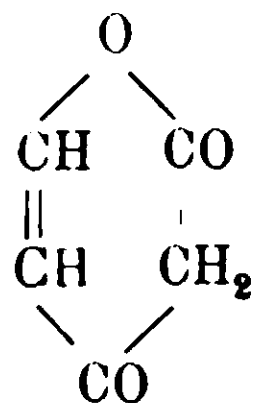
$$C_8H_8O_4,$$

malgrado le numerose ricerche eseguite in questi ultimi anni da diversi chimici, non è stata ancora completamente chiarita. Le esperienze di Ostwald [1] sulla conducibilità elettrica e quelle di Paternò [2] sul comportamento crioscopico dello soluzioni benzoliche dell' acido deidroacetico hanno dimostrato con certezza che questo composto non contiene carbossile.

Dal comportamento chimico dell'acido deidroacetico risulta inoltre con eguale evidenza cho esso non è un derivato del benzolo, contrariamente a quanto aveva ammesso Ostwald, il quale aveva proposto per l'acido la formola di costituzione

```
                 CO
                /  \
CH3 . CO . CH      CH2
            |       |
            CO     CO
              \   /
               CH,
```

considerandolo come un derivato acetilico del trichetoesametilene.

Secondo F. Feist ed I. N. Collie, ai quali si devono le ricerche più recenti sulla costituzione dell'acido deidroacetico, questo deve essere considerato come un derivato del composto eterociclico ipotetico

```
      O
    /   \
  CH     CO
  ||      |
  CH     CH2
    \   /
     CO
```

che Feist chiamò pironone (= chetodiidropirone).

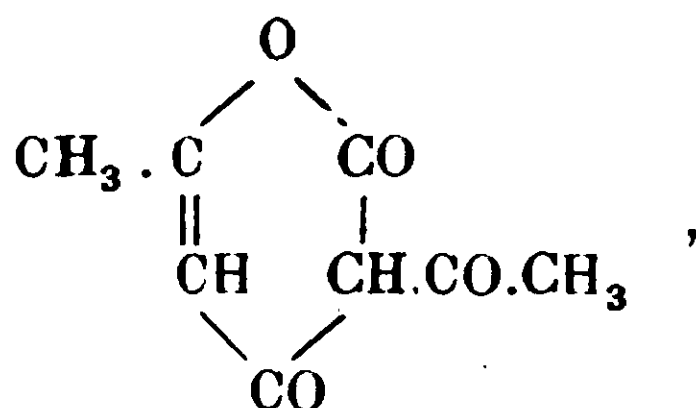
[1] Zeitschrift f. physik. Chemie, III, 400.

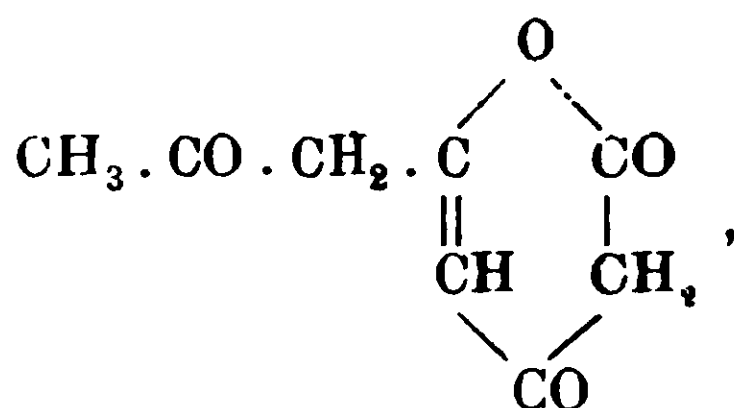
[2] Gazz. chim. ital., vol. 19, 660 e 674.

Ma mentre quest'ultimo autore [1] ammette nell'acido deidroacetico le due catene laterali

$$CH_3 - \quad e \quad CH_3 . CO -$$

considerandolo come un metilacetopironone dalla formola

```
                O
              /   \
   CH3 . C         CO
         ||        |
         CH       CH.CO.CH3   ,
           \     /
             CO
```

I. N. Collie [2] attribuisce al composto in questione la formola di costituzione seguente

```
                              O
                            /   \
   CH3 . CO . CH2 . C         CO
                    ||        |
                    CH       CH2   ,
                      \     /
                        CO
```

la quale, come si vede, contiene una sola catena laterale.

In favore di queste due formole furono citati sette anni or sono dai rispettivi autori numerosi argomenti, per i quali rimando il lettore alle memorie originali. La questione, come ho già notato, non fu però risolta e da quell'epoca, per quanto io mi sappia, nessun altro chimico si è occupato sperimentalmente della costituzione dell'acido deidroacetico.

Mi sembrò opportuno tentare la soluzione del problema per una via affatto diversa da quelle seguite finora dagli autori summenzionati, e cioè mediante lo studio dei derivati idrossilamminici dell'acido deidroacetico.

Per la loro proprietà di trasformarsi in prodotti ammidici per

(1) Liebig's Annalen, vol. 257, pag. 253: v. puro Berichte, 25, pag. 340.
(2) Journal of the chemical soc,. 1891, vol. 59, 179.

azione dell' acido solforico concentrato, del pentacloruro di fosforo ecc. le chetossime possono servire talvolta a determinare la costituzione del composto carbonilico, da cui derivano. Così, per citare qualche esempio, A. Holt ed I. Baruch ([1]) alcuni anni or sono riuscirono a stabilire con questo metodo la costituzione dell'acido ossibeenico (ossibrasaidinico), e l'anno scorso G. Ciamician e P. Silber ([2]) quella dell'acido sedanonico, la cui ossima, secondo le belle esperienze di questi ultimi autori, fornisce nella reazione di Beckmann un prodotto ammidico isomero, che riscaldato con acido solforico diluito a 120° si scinde in butilammina normale ed acido Δ^2-tetraidroftalico.

L'azione dell'idrossilammina sull' acido deidroacetico fu studiata parecchi anni or sono da W. H. Perkin (junior) e C. Bernhardt ([3]) e da E. Odernheimer ([4]); ma, a dire il vero, i risultati ottenuti da questi chimici non erano tali da incoraggiare lo sperimentatore a proseguire per questa via lo studio dell'acido.

Perkin e Bernhardt facendo agire a temperatura ordinaria l'idrossilammina in eccesso sulla soluzione piuttosto concentrata del sale potassico dell'acido deidroacetico, ottennero secondo l'equazione

$$C_8H_8O_4 + NH_2 . OH = C_8H_8O_3(NOH) + H_2O$$

un composto, il quale fondeva male a 171-173° e dall'alcool si separava come una massa quasi bianca cristallina, che " non invitava ad ulteriori ricerche „ ([5]). Questa sostanza, la cui formazione fu osservata anche da Odernheimer, è l'unico derivato idrossilamminico dell'acido deidroacetico finora descritto; di esso si sa soltanto che in soluzione alcoolica dà con cloruro ferrico una intensa colorazione violetta e che fornisce un sale di bario ed un sale di argento instabile ([6]).

([1]) Berichte, 26, pag. 838 e 1867. V. pure M. Fileti, Journal f. prakt. Chemie 48, 386 e Gazz. chim. ital., voi. 28, [II] 398.

([2]) Gazz. chim. ital., voi. 28, [I], 440.

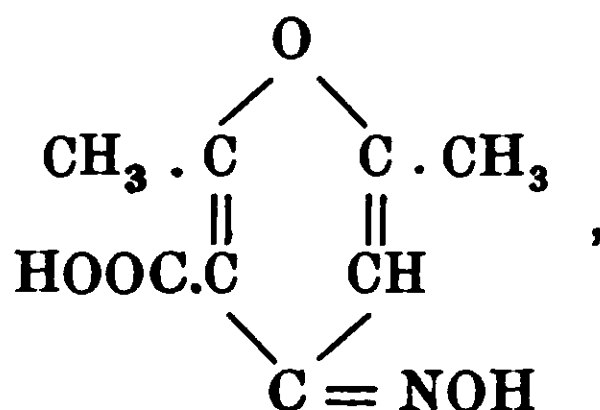
([3]) Berichte, 1884, vol. 17, 1522; v. pure W. H. Perkin (jun.), Journal of the chemical soc; 1887, pag. 493.

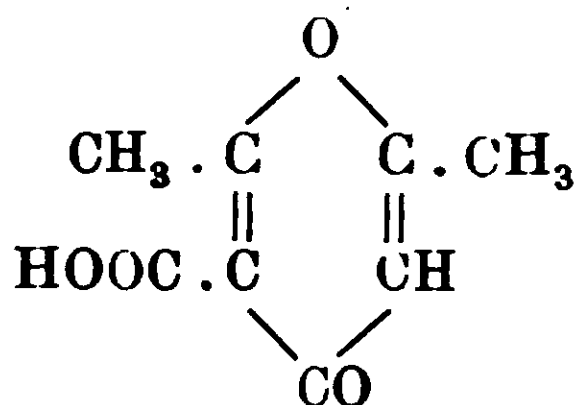
([4]) Berichte, vol. 17, 2087.

([5]) Perkin e Bernhardt l. c.

([6]) W. H. Perkin (jun.), Journal of the chem. soc. 1887, pag. 494.

Perkin assegnò alla sua ossima la formola di costituzione

```
            O
          /   \
 CH3 . C        C . CH3
       ||       ||
 HOOC.C         CH        ,
          \   /
            C = NOH
```

la quale è senza dubbio falsa, dappoichè. come risulta in modo evidente dalle esperienze degli autori summenzionati, all'acido deidroacetico non compete la formola

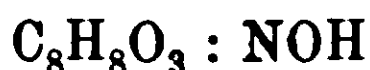
```
            O
          /   \
 CH3 . C        C . CH3
       ||       ||
 HOOC . C       CH
          \   /
            CO
```

di un acido dimetilpironcarbonico.

Contro questa formola proposta da Haitinger parlano anche i nuovi fatti da me osservati.

In seguito ai risultati soddisfacenti ottenuti col dibenzalacetone, mi sembrò opportuno applicare all'acido deidroacetico il mio nuovo metodo di preparazione delle chetossimo, il quale consiste, come è noto, nel fare agire sul chetone a temperatura ordinaria il cloridrato di idrossilammina in presenza di alcool. Come ho dimostrato in due lavori precedenti, sono riuscito in questo modo ad ottenere un'ossima ben cristallizzata dal dibenzalacetone, il quale trattato invece a caldo od in presenza di idrato alcalino con l'idrossilammina fornisce soltanto prodotti resinosi.

Anche con l'acido deidroacetico il nuovo metodo ha dato risultati molto soddisfacenti e mi ha condotto alla scoperta di una serie di interessanti derivati idrossilamminici dell'acido. In questa nota preliminare comunico, per ragioni di priorità, i risultati finora ottenuti, astenendomi però di assegnare formule di struttura ai nuovi composti, dappoichè pel momento sembrami prematura qualsiasi ipotesi sulla loro costituzione.

Come prodotto principale della reazione ottenni una sostanza bianchissima, ben cristallizzata, che ha anch' essa la composizione

$$C_8H_8O_3 : NOH$$

di una monossima dell'acido deidroacetico, ma è diversa dall'ossima ottenuta da Perkin, la quale, come già dissi, ha il punto di fusione 171-173°, mentre il mio prodotto fonde già a 149,5-150°.

Le proprietà chimiche di questo nuovo composto idrossilamminico dell'acido deidroacetico sono davvero molto interessanti.

Allo scopo di constatare la presenza del gruppo ossimmidico feci anzitutto agire sulla sostanza il cloruro di benzoile e l'anidride acetica in diverse condizioni; ma, con mia grande sorpresa, in nessuna delle esperienze finora eseguite, potei osservare la formazione di un derivato benzoilico o di un derivato acetilico.

Con anidride acetica si formano secondo la durata del riscaldamento due composti isomeri fusibili rispettivamente a 124-125° e 150,5-151°; la loro composizione corrisponde alla formola

$$C_8H_7O_3N = C_8H_8O_3 : NOH - H_2O;$$

sono dunque entrambi anidridi della monossima fusibile a 149,5-150°.

Trattando quest'ultima direttamente con cloruro di benzoile, ottenni un composto ben cristallizzato fusibile a 190,5-192°, che non è però un derivato benzoilico, bensì un isomero della monossima, come dimostrano i risultati dell'analisi elementare e della determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico.

Trattando l'ossima con cloruro di benzoile in soluzione alcalina secondo Schotten-Baumann ottenni un corpo resinoso che non riuscii a purificare. Feci anche agire sull'ossima il cloruro di benzoile in soluzione piridica, ma invece di un derivato benzoilico ottenni con scarso rendimento la stessa anidride fusibile a 150-151° che si forma con anidride acetica.

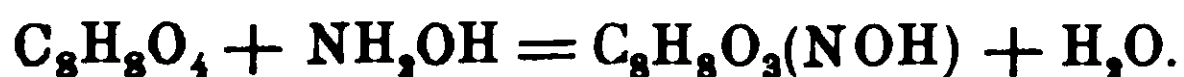
Interessante è inoltre il fatto che l'ossima fusibile a 149-150° reagisce a temperatura ordinaria molto lentamente con la sola piridina, formando un composto solubile in acqua non ancora analizzato.

Il comportamento dell'ossima col cloruro di acetile, con l'ani-

dride benzoica e coi composti alogenati dei radicali alcolici verrà studiato in seguito.

Le esperienze fatte per trasformare la nuova monossima in un composto ammidico mediante l'acido solforico hanno dato risultato negativo. Tenterò di effettuare questa trasformazione con altri reagenti.

La reazione fra l'acido deidroacetico ed il cloridrato di idrossilammina nelle condizioni suindicate non procede esclusivamente nel senso espresso dall'equazione

$$C_8H_8O_4 + NH_2OH = C_8H_8O_3(NOH) + H_2O.$$

Una piccola parte di acido reagisce con due molecole di idrossilammina formando una diossima

$$C_8H_8O_2(NOH)_2,$$

la quale non è però stabile e perde con grande facilità una molecola d'acqua trasformandosi nell'anidride

$$C_8H_8O_3N_8,$$

un bellissimo composto cristallino fusibile a 167-168°. Esso fu ottenuto con scarso rendimento dalle acque madri primitive della monossima.

Tentativi per constatare la presenza di un secondo carbonile nell'acido deidroacetico furono già fatti parecchi anni or sono da Perkin [1], ma con risultato negativo. La formazione dell'anidride della diossima da me osservata non parla neppur essa in favore della formola di Heitinger.

Nel prossimo anno scolastico continuerò le ricerche sui nuovi derivati idrossilamminici summenzionati, che non mi sembrano privi d'importanza per la costituzione dell'acido deidroacetico.

[1] Berichte, 18, pag. 219.

Descrizione delle esperienze.

Preparazione della monossima dell'acido deidroacetico.

Grammi 5 di acido deidroacetico furono mescolati intimamente in un mortaio con gr. 5 di cloridrato di idrossilammina, il miscuglio fu sospeso in una bevutina in circa 60 c. c. di alcool e lasciato a sè per quasi un mese, avendo cura di agitare la massa di tanto in tanto. La reazione ha luogo molto lentamente e mano mano che essa procede, l'aspetto della sostanza solida cambia. Dopo una ventina di giorni in luogo del miscuglio primitivo si trova sospesa nell'alcool una nuova sostanza bianchissima mista a tracce di cloridrato di idrossilammina. Operando in grande si raccoglie sopra unico filtro il contenuto di tutte le bevutine, si lava la sostanza alla pompa dapprima con alcool e poi con acqua per eliminare le traccie di cloridrato di idrossilammina, e finalmente ancora con alcool. Il primo alcool di lavaggio si unisce alle acque madri primitive dell' ossima, nelle quali è contenuto il prodotto secondario della reazione, cioè l'anidride della diossima che verrà descritta in seguito.

Per l' analisi la monossima fu cristallizzata dall' alcool bollente, in cui è poco solubile. La soluzione deve essere fatta rapidamente, perchè in seguito ad una prolungata ebullizione con alcool l'ossima si colora in giallognolo ed il suo punto di fusione si abbassa di uuo o due gradi.

I risultati dell'analisi furono i seguenti:

I. Gr. 0,2491 di sostanza diedero gr. 0,4813 di anidride carbonica e gr. 0,1190 di acqua.

II. Gr. 0,2293 di sostanza fornirono c. c. 15,1 di azoto misurati alla temperatura di 14° ed alla pressione di 757 mm.

In 100 parti:

	calcolato per $C_8H_8O_3 : NOH$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	96	52,46	52,69	—
Idrogeno	9	4,92	5,30	—
Azoto	14	7,65	—	7,71
Ossigeno	64	34,97	—	—
	183	100,00		

L'ossima grezza dopo il semplice lavaggio con acqua ed alcool si presenta come una polvere bianchissima costituita da cristalli microscopici non definiti.

Dall'alcool essa si separa in laminette rombiche, microscopiche; dal benzolo bollente, in cui si scioglie puro con grande difficoltà, cristallizza invece in aghi. Nell'acetone e nell'acido acetico glaciale la sostanza è pochissimo solubile a freddo e poco solubile a caldo; nel cloroformio si scioglie pochissimo tanto a freddo quanto a caldo. Il miglior solvente è senza dubbio l'alcool bollente; per avere un prodotto incoloro è necessario impiegare per 20 gr. di sostanza circa un litro di alcool e filtrare appena avvenuta la soluzione.

Cristallizzando frazionatamente e determinando il punto di fusione delle diverse porzioni, si potè constatare che oltre all'anidride della diossima, la quale rimane tutta nelle acque madri, non si forma nelle condizioni suindicate che la monossima, il cui punto di fusione fu trovato 149,5-150° oppure 150,5-151° con fiamma regolare; riscaldando un po' più rapidamente, si trova il punto di fusione 153-154°. Verso 140° la sostanza imbrunisce, verso 145° diventa quasi nera, indi fonde alle temperature ora indicate con violenta decomposizione e sviluppo di gas in un liquido nero.

Per la preparazione dei derivati impiegai sempre prodotto non cristallizzato, ma semplicemente lavato con acqua ed alcool, perchè constatai che il prodotto grezzo fonde esattamente alla stessa temperatura di quello cristallizzato e durante il riscaldamento si annerisce meno di quest'ultimo. Osservai anzi, che la sostanza grezza si conserva all'aria fra carta perfettamente bianca per molti mesi, mentre un campione di prodotto cristallizzato dall'alcool e conservato in vaso chiuso col tempo imbrunì leggermente.

Da 200 gr. di acido deidroacetico distribuiti in 40 bevutine ottenni 160 gr. di monossima e dalle acque madri primitive gr. 35 di anidride della diossima. Per avere monossima bianchissima col punto di fusione suindicato è necessario impiegare cloridrato di idrossilammina puro esente di cloruro ammonico.

La monossima si scioglie con grande facilità negli idrati e nei carbonati alcalini; neutralizzando immediatamente queste soluzioni con acido cloridrico, la sostanza precipita inalterata col punto di fusione 150-151°; essa si ridiscioglie però per aggiunta di un leggiero eccesso di acido cloridrico.

Le soluzioni dell'ossima negli idrati alcalini sono però poco stabili; dopo poco tempo acquistano un colore bruno intenso e neutralizzando con acido cloridrico, non si forma più alcun precipitato.

L'ossima si scioglie con facilità anche nell'acido solforico concentrato; riscaldando la soluzione per alcuni minuti a b. m. e poi versando in acqua, precipita una sostanza cristallina bianchissima, che al punto di fusione 150^0 fu riconosciuta per ossima inalterata. Riscaldando la soluzione dell'ossima in acido solforico a 120^0, ha luogo una decomposizione con violento sviluppo di gas; se dopo il raffreddamento si versa il liquido nerastro in acqua, non si ha più alcun precipitato.

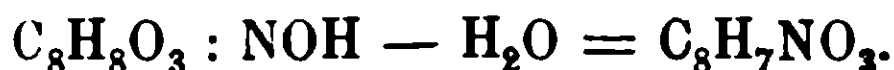
Si fecero dei saggi anohe a temperature intermedie, ma sempre con esito negativo; per la trasposizione di Beckmann è dunque necessario ricorrere in questo caso ad altri reagenti.

Studiai anche l'azione del cloridrato di idrossilammina sull'acido deidroacetico in presenza di acetato sodico, riscaldando a b. m. a ricadere per qualche ora la soluzione alcoolica del miscuglio; ma in queste condizioni l'acido deidroacetico, a differenza del dibenzalacetone, non reagisce con l'idrossilammina e si separa in gran parte inalterato dalla soluzione alcoolica abbandonata all'evaporazione spontanea.

Azione dell'anidride acetica sulla monossima.

In una prima esperienza riscaldai per circa due ore a b. m. alcuni grammi di ossima con un eccesso di anidride acetica, indi versai la soluzione in acqua. Il prodotto della reazione in parte precipitò sotto forma di fiocchi bianchi, cristallini, in parte rimase sciolto nel liquido acido, da cui fu estratto con etere. Por le duo porzioni di sostanza fu trovato lo stesso punto di fusione. Dall'alcool caldo diluito il nuovo composto si separava in lungbi aghi bianchissimi e finissimi, che fusero senza decomposizione a 150,5–151^0.

I risultati dell'analisi dimostrano che questa sostanza è un'anidride formatasi per eliminazione di una molecola d'acqua da una molecola di monossima, secondo l'equazione :

$$C_8H_8O_3 : NOH - H_2O = C_8H_7NO_3.$$

I. Gr. 0,1856 di sostanza fornirono gr. 0,3968 di anidride carbonica e gr. 0,0804 di acqua.

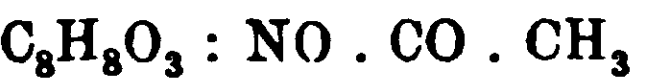
II. Gr. 0,2659 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto misurati alla temperatura di 25^0 ed alla pressione di 761 mm.

III. Gr. 0,1550 di sostanza diedero cc. 11,9 di azoto misurati alla temperatura di 26^0 ed alla pressione di mm. 765.

In 100 parti :

	calcolato per $C_8H_7NO_3$		trovato		
			I.	II.	III.
Carbonio	96	58,18	58,30	—	—
Idrogeno	7	4,24	4,81	—	—
Azoto	14	8,49	—	8,56	8,57
Ossigeno	48	29,09	—	—	—
	165	100,00			

Per un derivato acetilico dalla formola

$$C_8H_8O_3 : NO . CO . CH_3$$

si calcola invece per cento

Carbonio	53,33
Idrogeno	4,89
Azoto	6,22

Se invece di riscaldare il miscuglio di ossima ed anidride acetica per due ore si sospende il riscalmento a b. m. non appena si ha soluzione completa, il liquido per raffreddamento si rapprende in una densa poltiglia di cristalli aghiformi lunghi e bianchissimi. Si aggiunse un po' d'acqua per precipitare completamente la sostanza che fu filtrata, lavata su filtro con acqua, indi cristallizzata dall'alcool caldo molto diluito, da cui si separa in aghi piuttosto grossi appiattiti di odore pungente e fusibili senza decomposizione a 124-125°. I seguenti risultati analitici dimostrano che il nuovo derivato è un isomero del composto precedente fusibile a 150-151^0, ha cioè la composizione di un'anidride della monossima.

Gr. 0,1880 di sostanza fornirono gr. 0,3994 di anidride carbonica e gr. 0,078 di acqua.

In 100 parti :

	calcolato per $C_8H_7NO_3$	trovato
Carbonio	58,18	57,94
Idrogeno	4,24	4.60

L' anidride fusibile a 124-125° è molto più solubile nell' alcool di quella fusibile a 150°.

In una terza esperienza si riscaldò la monossima con anidrida cetica in b. m. bollente per circa cinque ore e si ebbe un liquidoe bruno che fu versato in acqua. In questo caso non si formò però precipitato e solamente per estrazione con etere si potè ricavare dalla soluzione bruna una piccola quantità di anidride fusibile a 150°.

Azione del cloruro di benzoile sulla monossima.

Anche questa reazione fu studiata in diverse condizioni di esperienza.

Trattando direttamente le due sostanze, ha luogo una reazione molto energica. In una bevutina mescolai 10 gr. di ossima con 10 gr. di cloruro di benzoile e riscaldai il miscuglio lentamente a b. m. Verso 70° si iniziò una reazione molto viva ed allora si tolse la bevutina dal bagno. La reazione continuò spontaneamente ; si ebbe un forte sviluppo di acido cloridrico ed un sensibile innalzamento di temperatura della massa, la quale dopo pochi minuti si trasformò in un liquido denso e bruno. Contemporaneamente cessò lo sviluppo dell'acido cloridrico.

In una prima esperienza si credette opportuno, per completare la reazione, riscaldare la massa liquida ancora per circa un'ora in un b. m. bollente. Si ebbe un nuovo, ma debole sviluppo di acido cloridrico, cessato il quale si raffreddò il liquido che si rapprese in una poltiglia di laminette miste a materia resinosa. La sostanza cristallina dopo una cristallizzazione dall'alcool fuse a 121-122° e fu riconosciuta per acido benzoico. Il prolungato riscaldamento a b. m. aveva dunque provocato una decomposizione del prodotto

della reazione, il quale fu ottenuto invece con discreto rendimento, raffreddando il liquido bruno non appena cessò la prima reazioue iniziatasi a 70°. Si ebbe anche in questo caso un prodotto cristallino che però era costituito da aghi microscopici e conteneva pochissima resina; esso fu spremuto al torchio fra carta e poi cristallizzato dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante.

Analisi:

I. Gr. 0,3231 di sostanza diedero gr. 0,6253 di anidride carbonica e gr. 0,1482 di acqua.

II. Gr. 0,3827 di sostanza fornirono cc. 27,1 di azoto misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di 759,5 mm.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	52,78	—
Idrogeno	5,09	—
Azoto	—	7,89

Questi risultati dimostrano che il nuovo composto è un isomero della monossima, infatti la formola $C_8H_9O_4N$ richiede per cento

Carbonio	52,46
Idrogeno	4,92
Azoto	7,65

Per un derivato benzoilico dalla formola

$$C_8H_8O_3 : N . O . CO . C_6H_5$$

si calcola invece per cento:

Carbonio	62,72
Idrogeno	4,53
Azoto	4,88

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione di acido acetico glaciale diede cifre concordanti.

Gr. 0,6006 di sostanza produssero in gr. 20,10 di solvente una depressione di 0.69°.

	calcolato per $C_8H_9O_4N$	trovato
Peso molecclare	183	169

L'isomero dell'ossima, evidentemente il prodotto di una trasposizione molecolare, cristallizza dall'alcool caldo in aghi bianchi appiattiti, fusibili a 190,5-192°. Su questa interessante sostanza mi propongo di istituire quanto prima ulteriori esperienze, nella speranza di riuscire a chiarirne la costituzione.

Feci anche agire il cloruro di benzoile sulla soluzione piridica dell' ossima variando le condizioni dell' esperienza ; ma in luogo del derivato benzoilico cercato ottenni sempre un composto fusibile a 150-151° identico all'anidride dell' ossima che si forma per prolungato riscaldamento di quest' ultima con anidride acetica a b. m.

A blando calore l'ossima dell' acido deidroacetico si scioglie facilmente nella piridina; versando nella soluzione la quantità calcolata di cloruro di benzoile (molecola per molecola) si osserva un leggiero innalzamento di temperatura ed una colorazione rossa del liquido, che riscaldato per circa un'ora a b. m. diviene intensamente bruno. Da questo liquido eliminai la maggior parte della piridina, sia lasciandolo per molti giorni in un essiccatore nel vuoto su acido solforico, sia distillandolo a b. m. a pressione ridotta. In entrambi i casi si ebbe come residuo una sostanza cristallina che fu lavata con acqua e cristallizzata dall' alcool acquoso caldo. Si ebbero degli aghi finissimi, grigiastri e fusibili a 150-151° senza decomposizione. L' analisi confermò l' identità di questo composto coll'anidride della monossima.

Gr. 0,1815 di sostanza fornirono gr. 0,3860 di anidride carbonica e gr. 0,0732 di acqua.

In 100 parti :

	calcolato per $C_8H_7NO_3$	trovato
Carbonio	58,18	58,00
Idrogeno	4,24	4,48

Anidride della diossima dell'acido deidroacetico.

Si ottiene, come già dissi nell'introduzione, dalle acque alcooliche primitive della monossima che è il prodotto principale della reazione. Da queste acque fu distillato a b. m. la maggior parte dell'alcool. Si ebbe un residuo fortemente acido, da cui si separò per raffreddamento l'eccesso di cloridrato di idrossilammina in grossi cristalli. Aggiungendo molta acqua il cloridrato si sciolse e contemporaneamente precipitò una sostanza bianca in fiocchi costituiti da aghi sottilissimi. Si filtrò, si lavò la sostanza con acqua sul filtro e poi si cristallizzò dall'alcool acquoso bollente, da cui per lento raffreddamento si ebbero degli aghi prismatici, bianchissimi, lunghi parecchi centimetri; la cristallizzazione fu ripetuta fino a punto di fusione costante. La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante, diede all'analisi i risultati seguenti:

I. Gr. 0,1987 di sostanza fornirono gr. 0,3890 di anidride carbonica e gr. 0,0800 di acqua.

II. Gr. 0,1564 di sostanza diedero cc. 22,18 di azoto misurati alla pressione di 764,5 mm. ed alla temperatura di 28°.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	53,39	—
Idrogeno	4,47	—
Azoto	—	15,66

Questi numeri conducono alla formola

$$C_8H_8N_2O_3 = C_8H_8O_2(NOH)—HO_2,$$

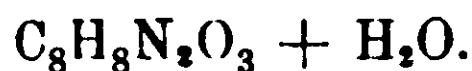
di un'anidride della diossima dell'acido deidroacetico, per la quale si calcola per cento:

Carbonio	96	53,33
Idrogeno	8	4,44
Azoto	28	15,56
Ossigeno	48	26,67
	180	100,00

Riscaldata lentamente l'anidride fonde a 167-168° con leggiero sviluppo di gas: per riscaldamento un po' più rapido si ebbero i punti di fusione 170-171° e 172-173°.

I cristalli dell'anidride si conservano inalterati all'aria, invece nel vuoto su acido solforico dopo due o tre giorni perdono completamente la lucentezza e diminuiscono di peso.

La sostanza seccata bene all'aria e poi conservata soltanto per due o tre ore sull'acido solforico a pressione ordinaria ha la composizione espressa dalla formola

$$C_8H_8N_2O_3 + H_2O.$$

La molecola d'acqua si elimina completamente lasciando la sostanza nel vuoto su acido solforico a temperatura ordinaria per alcuni giorni.

I. Gr. 0,2354 di sostanza seccata all'aria diedero cc. 30,23 di azoto misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di 762 mm.

II. Gr. 0,5143 di sostanza lasciati nel vuoto su acido solforico fino a peso costante perdettero gr. 0,0477 di acqua.

In 100 parti:

	calcolato per $C_8H_8N_2O_3 + H_2O$	trovato	
		I.	II.
Azoto	14,14	14,21	—
Acqua	9,09	—	9,27

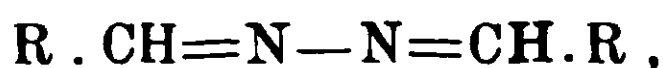
La sostanza seccata semplicemente all'aria fonde anche con leggero sviluppo di gas alla stessa temperatura di quella seccata nel vuoto sopra l'acido solforico.

Palermo. Settembre 1899.

Su talune nuove aldazine e sul loro comportamento col cloruro di benzoile ;

di G. MINUNNI e C. CARTA-SATTA.

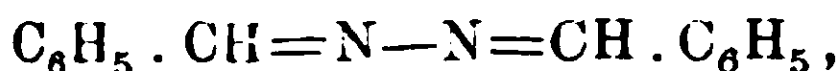
In un lavoro precedente [1] abbiamo dimostrato che facendo agire il cloruro di benzoile in presenza di acqua sulle aldazine,

$$R.CH{=}N{-}N{=}CH.R\ ,$$

ha luogo anche a temperatura ordinaria la sostituzione del gruppo aldeidico

$$R.CH =$$

col radicale benzoile. In questa reazione si formano tre sostanze, cioè un derivato benzoilico dell' idrazina, un' aldeide ed acido cloridrico.

La benzalazina,

$$C_6H_5.CH{=}N{-}N{=}CH.C_6H_5\ ,$$

trattata nel modo suindicato, fornisce acido cloridrico, aldeide benzoica e, con buon rendimento, la benzalbenzoilidrazina,

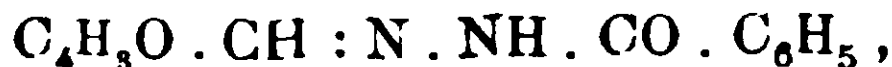
$$C_6H_5.CH{=}N{-}NH{-}CO.C_6H_5\ ,$$

fusibile a 202,5-203,5°.

La furfuralazina,

$$C_4H_3O.CH{=}N{-}N{=}CH.C_4H_3O\ ,$$

è capace di reagire, secondo la temperatura alla quale si opera, con una e con due molecole di cloruro di benzoile. Nel primo caso a 75° si forma la furfuralbenzoilidrazina,

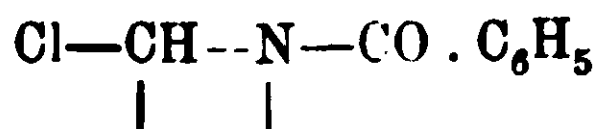
$$C_4H_3O.CH:N.NH.CO.C_6H_5\ ,$$

(1) Gazz. chim. ital. 1899, [II], pag. 377.

fusibile a 178-179°. Operando invece a 100°, i due residui aldeidici vengono entrambi sostituiti dal benzoile con formazione di un composto fusibile a 232°, che fu riconosciuto per dibenzoilidrazina simmetrica,

$$C_6H_5 . CO . NH . NH . CO . C_6H_5 .$$

Insieme a questi derivati benzoilici si ottiene sempre aldeide furfurica ed acido cloridrico.

Questa nuova reazione fu da noi interpretata ammettendo che per azione del cloruro di benzoile sull'aldazina si formi dapprima, per rottura del doppio legame fra carbonio ed azoto, un prodotto di addizione contenente uno o due gruppi

$$\begin{array}{l} Cl—CH—N—CO . C_6H_5 \\ \quad\quad\; | \quad\;\; | \end{array}$$

e che questo prodotto di addizione per azione dell'acqua si scinda, fornendo aldeide, acido cloridrico ed un derivato benzoilico dell' idrazina.

Nel lavoro precedente comunicammo soltanto i dati sperimentali riguardanti la benzalazina, limitandoci ad esporre sommariamente i risultati ottenuti col composto analogo della serie furfurica.

In questa nota ci proponiamo anzitutto di descrivere le esperienze eseguite con la furfuralazina e di comunicare i risultati delle analisi di questa nuova sostanza e dei prodotti che essa fornisce col cloruro di benzoile.

Nella seconda parte di questo lavoro tratteremo dell' azione del cloruro di benzoile sull' o-ossibenzalazina, già preparata da Curtius, c sulle due nitrobenzalazine meta e para, che non erano state finora descritte da altri autori.

I. Esperienze colla furfuralazina.

Per preparare la furfuralazina versammo a poco a poco l'aldeide furfurica (gr. 30) nella soluzione acquosa diluita e fredda di solfato di idrazina agitando fortemente il liquido; che si colorò in giallo e dopo alcuni minuti s' intorbidò. Contemporaneamente inco-

minciò a separarsi l' aldazina sotto forma di fiocchi gialli cristallini, che furono filtrati e lavati sul filtro con acqua. Il prodotto, cristallizzato dall' alcool caldo fino a punto di fusione costanto, diede all' analisi i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2321 di sostanza fornirono gr. 0,5418 di anidride carbonica e gr. 0,0943 di acqua.

II. Gr. 0,2503 di sostanza diedero cc. 33,1 di azoto misurati alla pressione di 762,5 mm. ed alla temperatura di 24°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_2$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	120	63,82	63,66	—
Idrogeno	8	4,25	4,51	—
Azoto	28	14,91	—	14,87
Ossigeno	32	17,02	—	—
	188	100,00		

La furfuralazina si scioglie bene in alcool bollente, da cui per lento raffreddamento cristallizza in grossi prismi duri, colorati in giallo. Si separa invece in laminette gialle splendenti, se si agita la soluzione durante la cristallizzazione. La sostanza fonde senza decomposizione a 111-112°. Per ottenere l' aldazina con buon rendimento è necessario, dopo di aver disciolto il solfato di idrazina in acqua a blando calore, raffreddare la soluzione a 15-20° prima di aggiungere il furfurolo. Operando in questo modo ottenemmo da 30 gr. di aldeide 20 gr. di aldazina cristallizzata dall' alcool; in una esperienza a caldo si ebbero invece solamente 14 gr. di prodotto molto più colorato.

Trasformazione della furfuralazina in dibenzoilidrazina simmetrica.

Le prime esperienze sull' azione del cloruro di benzoile sulla furfuralazina furono fatte alla temperatura di 100°. In un palloncino si mescolarono gr. 4 di aldazina con gr. 8 di cloruro di benzoile e si riscaldò il miscuglio in un bagno maria bollente.

L' aldazina si sciolse rapidamente dando un liquido che dopo pochi minuti si colorò intensamente in bruno e divenne sempre più denso. Dopo $^3/_4$ d'ora di riscaldamento, durante il quale non si svolse traccia di acido cloridrico, si versò la massa in acqua, cui si aggiunse del carbonato sodico. L' olio nero, pesante, che si separò in principio, rapidamente si rapprese in una massa nera, amorfa, di aspetto carbonioso. Questa fu lavata sul filtro con acqua, fatta asciugare fra carta e poi stemperata in mortaio con alcool, il quale sciolse della materia resinosa colorandosi intensamente in bruno e lasciando indisciolta la maggior parte di sostanza che conservava sempre l' aspetto carbonioso. Il prodotto grezzo così trattato fu riscaldato a ricadere per circa un' ora fino all' ebullizione con alcool, da cui per raffreddamento si separò una sostanza bianca in aghi, la quale fu ricristallizzata dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante. La sua composizione corrisponde alla formola

$$C_{14}H_{12}N_2O_2,$$

come dimostrano i seguenti risultati dell' analisi:

I. Gr. 0,0927 di sostanza fornirono gr. 0,2380 di anidride carbonica e gr. 0,0445 di acqua.

II. Gr. 0,1255 di sostanza fornirono gr. 0,3219 di anidride carbonica e gr. 0,0586 di acqua.

III. Gr. 0,1064 di sostanza fornirono cc. 11,3 di azoto misurati alla pressione di 764 mm. ed alla temperatura di 28,5°.

IV. Gr. 0,1586 di sostanza fornirono cc. 16,5 di azoto misurati alla pressione di 766,5 mm. ed alla temperatura di 29°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_2$		trovato			
			I.	II.	III.	IV.
Carbonio	168	70,00	70,02	69,95	—	—
Idrogeno	12	5,00	5,33	5,18	—	—
Azoto	28	11,66	—	—	11,68	11,45
Ossigeno	32	13,34	—	—	—	—
	240	100,00				

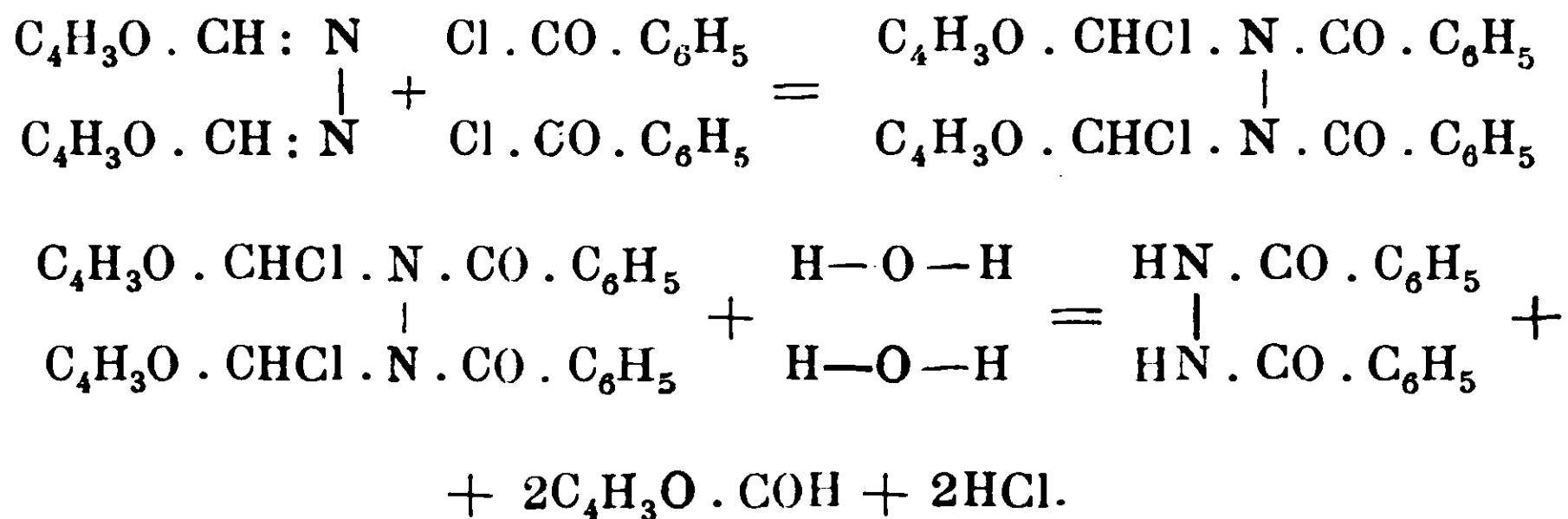
La sostanza fonde a 231-232° e si separa dall'alcool caldo in lunghi aghi bianchissimi di splendore setaceo formanti un' unica massa spugnosa di aspetto caratteristico. Queste proprietà ed i risultati delle analisi dimostrano con evidenza che la sostanza da noi ottenuta è identica alla dibenzoilidrazina simmetrica, già preparata da Curtius (1) per riscaldamento della benzidrazide (monobenzoilidrazina) a 180° e da G. Struve (2) riscaldando a ricadere la benzidrazide con benzoato d'etile in soluzione alcoolica, oppure ossidando la benzidrazide con ossido di mercurio o jodio. Curtius e Struve trovarono per il loro preparato il punto di fusione 233°. Dato il prezzo molto elevato dell'idrato di idrazina, necessario per la preparazione della benzidrazide, crediamo che per preparare la dibenzoilidrazina simmetrica sia più conveniente seguire il metodo da noi indicato.

Nel liquido acquoso primitivo in cui fu versato dopo il riscaldamento il miscuglio di furfuralazina e cloruro di benzoile fu constatata la presenza dell'aldeide furfurica, di cui si preparò il fenilidrazone riconosciuto al suo punto di fusione.

La formazione della dibenzoilidrazina avviene evidentemente secondo le equazioni seguenti:

$$\begin{array}{l} C_4H_3O\,.\,CH:N \\ \qquad\quad | \\ C_4H_3O\,.\,CH:N \end{array} + \begin{array}{l} Cl\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \\ Cl\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_4H_3O\,.\,CHCl\,.\,N\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\; | \\ C_4H_3O\,.\,CHCl\,.\,N\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_4H_3O\,.\,CHCl\,.\,N\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\; | \\ C_4H_3O\,.\,CHCl\,.\,N\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} H-O-H \\ \\ H-O-H \end{array} = \begin{array}{l} HN\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \;\, | \\ HN\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \end{array} +$$

$$+\ 2C_4H_3O\,.\,COH + 2HCl.$$

Trasformazione della furfuralazina in furfuralbenzoilidrazina.

In uno dei tentativi fatti per stabilire le condizioni più opportune per la trasformazione della furfuralazina in dibenzoilidrazina

(1) Berichte, 23, pag. 3029.

(2) Journal f. prakt. Chemie, [2], 50, pag. 299.

si riscaldò un miscuglio di parti uguali di aldazina e cloruro di benzoile in b. m. bollente soltanto per due o tre minuti, e si ebbe insieme alla dibenzoilidrazina un'altra sostanza che dall'alcool si separava in laminette grigie fusibili verso 170°. Se si riscalda l'aldazina col cloruro di benzoile a 70-75° e poi si versa in acqua, si ottiene il nuovo composto con miglior rendimento, ma sempre misto a quantità rilevante di dibenzoilidrazina, la quale non si forma invece che in tracce, quando si opera a temperatura ordinaria nel modo seguente.

In una bevutina si mescolano 3 gr. di furfuralazina con 3 gr. di cloruro di benzoile, si aggiungono alla massa 70-80 ce. di acqua e si agita fortemente. Il miscuglio di aldazina e cloruro di benzoile si trasforma subito in un olio giallognolo, molto denso che dopo alcuni minuti di agitazione incomincia a cristallizzare e dopo un'ora circa si solidifica completamente. Quando l'odore del cloruro di benzoile è completamente scomparso, si filtra e si lava la sostanza sul filtro con acqua.

Aggiungendo al filtrato una soluzione di cloridrato di fenilidrazina precipita l'idrazone del furfurolo che fu riconosciuto al suo punto di fusione.

Il prodotto solido della reazione colorato in bruno fu stemperate in mortaio con alcool e poi sciolto in alcool caldo. La soluzione alcoolica fu fatta bollire a ricadere con carbone animale. Per raffreddamento cristallizzò la nuova sostanza in bellissimi aghi lunghi, appiattiti, colorati leggermente in giallo.

Dopo una seconda cristallizzazione si ebbe prodotto purissimo col punto di fusione costante 178-179°. La sostanza fonde senza decomposizione.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,2192 di sostanza fornirono gr. 0,5416 di anidride carbonica e gr. 0,0982 di acqua.

II. gr. 0,2735 di sostanza diedero gr. 0,6764 di anidride carbonica e gr. 0,1182 di acqua.

III. gr. 0,2582 di sostanza diedero cc. 29,95 di azoto misurati alla temperatura di 26° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti:

	trovato		
	I.	II.	III.
Carbonio	67,39	67,44	—
Idrogeno	4,97	4,80	—
Azoto	—	—	12,92

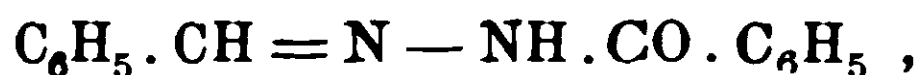
Questi numeri conducono alla formola

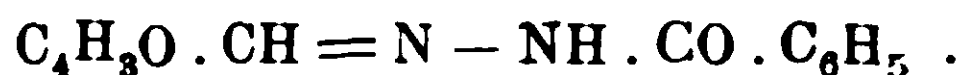
$$C_{12}H_{10}N_2O_2 \ ,$$

per la quale si calcola per cento

Carbonio	144	67,28
Idrogeno	10	4,67
Azoto	28	13,10
Ossigeno	32	14,95
	214	100,00

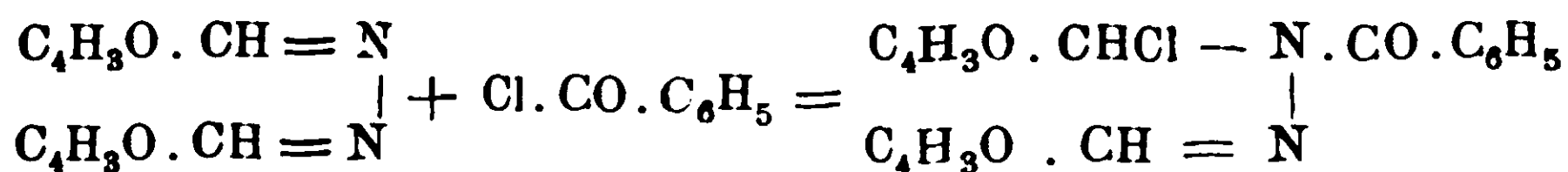
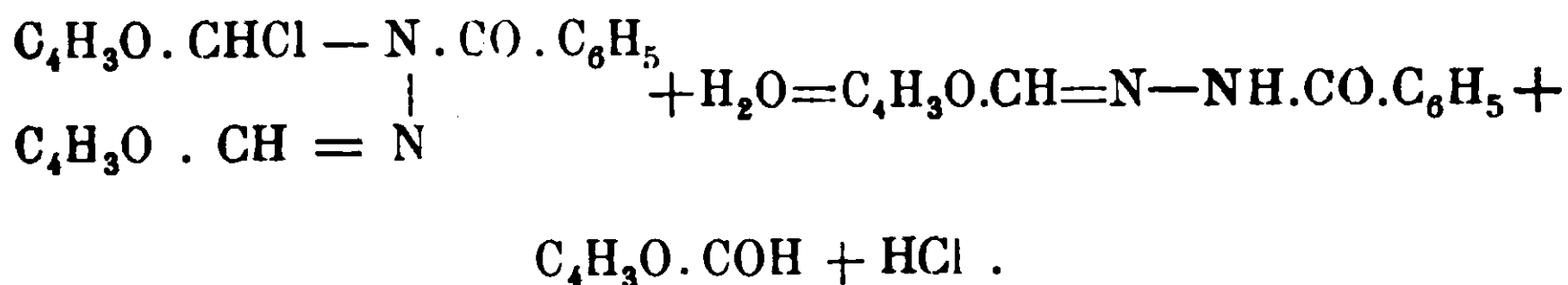
In base ai risultati delle analisi ed al fatto da noi osservato che la benzalazina trattata con cloruro di benzoile ed acqua a temperatura ordinaria fornisce la benzalbenzoilidrazina

$$C_6H_5 . CH = N - NH . CO . C_6H_5 \ ,$$

abbiamo assegnato al composto fusibile a 178-179° la formola di costituzione

$$C_4H_3O . CH = N - NH . CO . C_6H_5 \ .$$

Esso deve essere dunque considerato come *furfuralbenzoilidrazina* formatasi dalla furfuralazina secondo le equazioni seguenti:

$$\begin{matrix} C_4H_3O . CH = N \\ | \\ C_4H_3O . CH = N \end{matrix} + Cl . CO . C_6H_5 = \begin{matrix} C_4H_3O . CHCl - N . CO . C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3O \ . \ CH = N \end{matrix}$$

$$\begin{array}{l} C_4H_3O\,.\,CHCl - N\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;| \\ C_4H_3O\;.\;CH = N \end{array} + H_2O = C_4H_3O.CH{=}N{-}NH.CO.C_6H_5 +$$

$$C_4H_3O.COH + HCl\ .$$

Abbiamo anche determinato quantitativamente allo stato di fenilidrazone l'aldeide furfurica formatasi nella reazione, ed abbiamo avuto cifre concordanti. Operammo con 15 gr. di furfuralazina distribuiti in 5 bevutine e trattati nel modo suindicato. Le acque della reazione insieme a quelle di lavaggio della furfuralbenzoilidrazina formatasi furono riunite in un pallone, in cui si versò la soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina in eccesso. L'idrazone precipitato pesava gr. 14,5, corrispondenti a gr. 7,48 di furfurolo.

In 100 parti:

	calcolato	trovato
Furfurolo	51,0	49,8

Nella determinazione non si tenne conto della piccola quantità di idrazone rimasta disciolta nell'acqua.

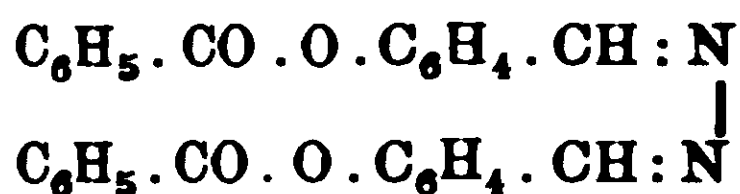
II. Esperienze coll'o-ossibenzalazina e colle nitrobenzalazine.

A differenza della benzalazina e della furfuralazina le tre aldazine, di cui tratteremo brevemente nella seconda parte di questo lavoro, non si trasformano in derivati benzoilici dell'idrazina per zione del cloruro di benzoile. A temperatura ordinaria esse non reagiscono affatto. Riscaldata a b. m., l'o-ossibenzalazina,

$$HO\,.\,C_6H_4\,.\,CH:N\,.\,N:CH\,.\,C_6H_4\,.\,OH\ ,$$

si trasforma nel suo derivato dibenzoilico risultante per sostituzione dei due atomi di idrogeno ossidrilico dell'aldazina col radicale benzoile. Invece le due nitrobenzalazine meta e para rimangono completamente inalterate, anche se vengono riscaldate col cloruro di benzoile a temperature superiori ai 100^0.

Dibenzoil-o-ossibenzalazina

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH:N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH:N \end{array}$$

L'o-ossibenzalazina fu preparata secondo le indicazioni di Curtius e Jay [1]. Riscaldando il miscuglio di aldazina e cloruro di benzoile in uu b. m. bollente, si osserva un forte sviluppo di acido cloridrico; la sostanza si scioglie lentamente, dando un liquido denso rossastro, che a reazione finita fu versato in acqua, cui si aggiunse del carbonato sodico. Precipitò un olio, che immediatamente si rapprese in una massa giallognola, compatta e cristallina. Questa fu lavata con acqua sul filtro, riscaldata a ricadere con alcool fino all'ebullizione e poi cristallizzata dal benzolo caldo fino a punto di fusione costante. L'analisi diede numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formola di un derivato dibenzoilico dell'o-ossibenzalazina.

I. gr. 0,2526 di sostanza fornirono gr. 0,6963 di anidride carbonica e gr. 0,1063 di acqua.

II. gr. 0,1699 di sostanza fornirono cc. 9,45 di azoto misurati alla pressione di mm. 769 ed alla temperatura di 23°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_{28}H_{20}N_2O_4$		trovato	
			I.	II.
Carbonio	336	75,00	75,17	—
Idrogeno	20	4,46	4,67	—
Azoto	28	6,25	—	6,34
Ossigeno	64	14,29	—	—
	448	100,00		

La dibenzoil-o-ossibenzalazina si forma con rendimento quasi

[1] Journal f. prakt. Chemie, vol. 39, pag. 48.

quantitativo. Essa si scioglie pochissimo nell'alcool bollente; dal benzolo caldo cristallizza in aghi gialli, splendenti e fusibili a 188-189°.

Nitrobenzalazine

$$NO_2 . C_6H_4 . CH = N - N = CH . C_6H_4 . NO_2$$

Le due nitrobenzalazine meta e para furono preparate nel solito modo, aggiungendo a poco a poco l'aldeide nitrobenzoica (due molecole) alla soluzione acquosa diluita del solfato di idrazina (una molecola) ed agitando fortemente la massa. In entrambi i casi l'aldazina si formò subito e si ebbe sotto forma di fiocchi gialli cristallini che furono lavati sul filtro con acqua e seccati. Le due aldazine sono quasi insolubili anche a caldo nell'alcool, nell' acetone e nell'acido acetico glaciale; nel benzolo bollente sono anche pochissimo solubili. Per mancanza di un solvente adatto soltanto la porzione destinata all'analisi fu cristallizzata dal benzolo bollente; il resto del prodotto grezzo fu purificato riscaldandolo per alcuni minuti a ricadere con alcool bollente.

Le nitrobenzalazine si sciolgono difficilmente anche nel cloruro di benzoile in eccesso. Per avere soluzione completa si dovette riscaldare il composto meta a 120°, il composto para perfino a 150° in un bagno di paraffina. Durante il riscaldamento non si osservò svolgimento di acido cloridrico. Dopo due ore circa si versò in acqua e si aggiunse carbonato sodico per facilitare la decomposizione del cloruro di benzoile; si ebbe in entrambi i casi l'aldazina inalterata riconosciuta anche al suo punto di fusione dopo la cristallizzazione dal benzolo bollente.

Le nitrobenzalazine diedero all'analisi i risultati seguenti:

I. gr. 0,2779 di m-nitrobenzalazina fornirono gr. 0,5769 di anidride carbonica e gr. 0,0878 di acqua.

II. gr. 0,2237 di m-nitrobenzalazina diedero cc. 36,2 di azoto misurati alla pressione di 767 mm. ed alla temperatura di 23,5°.

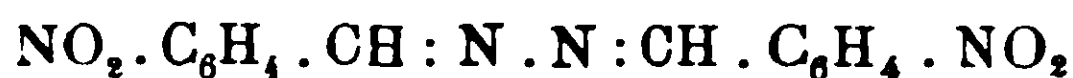
III. gr. 0,1036 di p-nitrobenzalazina fornirono gr. 0,2136 di anidre carbonica e gr. 0,0355 di acqua.

IV. gr. 0,1131 di p-nitrobenzalazina fornirono cc. 18,9 di azoto misurati alla pressione di 761 mm. ed alla temperatura di 22,5°.

In 100 parti:

	trovato			
	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	56,61	—	56,23	—
Idrogeno	3,51	—	3,80	—
Azoto	—	18,42	—	18,90

Per la formola

$$NO_2 . C_6H_4 . CH : N . N : CH . C_6H_4 . NO_2$$

si calcola per cento

Carbonio	168	56,38
Idrogeno	10	3,36
Azoto	56	18,79
Ossigeno	64	21,47
	298	100,00

Le nitrobenzalazine cristallizzano dal benzolo in laminette gialle, splendenti. Il punto di fusione della m-nitrobenzalazina è 194-195,5°; il composto para non fuse fino a 260°.

Palermo. Settembre 1899.

Ricerche sperimentali su nuovi materiali esplosivi e detonanti;

Nota IV di U. ALVISI.

(Giunta il 31 ottobre 1899).

Nella presente nota mi limito ad accennare ad altri nuovi materiali esplosivi a base di perclorato d'ammonio da me preparati e ai metodi di fabbricazione industriale del perclorato d'ammonio.

CREMONITI.

Sono miscele di perclorato d'ammonio con acido picrico o picrati, trinitrocresol o trinitrocresolati. Le denominai " *Cremoniti* " in omaggio all'illustre Prof. Senator Luigi Cremona, direttore della R. Scuola d'Applicazione degli Ingegneri in Roma.

Nelle prove mi occupai quasi esclusivamente delle miscele ad acido picrico e perclorato d'ammonio, due volte soltanto delle miscele a perclorato e picrato d'ammonio.

Accenno sommariamente per ora ai risultati di forza ottenuti, premesso quanto appresso:

Importava più di tutto, anche per l'uso cui avrebbero dovuto servire le Cremoniti, provarle in confronto con l'acido picrico da solo. Ora l'acido picrico è uno di que' prodotti che alle prove, per es. ne' cilindri di piombo, dà risultati molto variabili, se non è convenientemente preparato, sopratutto dal punto di vista del confezionamento meccanico come materiale esplosivo. Così spesso per es. accade che, anche sotto l'urto del detonatore, l'acido picrico non detoni tutto e venga in parte lanciato via; per evitare tale inconveniente è bene adoperarlo fuso o compresso, come certo si usa per materiale esplosivo da guerra. Io, non avendo a mia disposizione mezzi tali da permettermi facilmente queste specie di preparazioni e sopratutto non conoscendo, poichè se ne fa un segreto, le migliori condizioni per ottenerle, ho operato sempre così: ho umettato l'acido picrico in polvere con piccola quantità di soluzione o fluidificazione di una gomma molto forte (la gomma dra-

gante o la destrina, etc.), e della quale quindi ne occorreva tenuissima quantità, e l'ho compresso più che ho potuto, con un torchietto a mano ordinario; altre volte l'ho granito con i metodi ordinarl a granitura da mina: in identiche condizioni ho sempre preparate le cremoniti e in identiche condizioni l'ho provate. Non ho tenuto conto altro che di quelle esperienze in cui l'acido picrico ebbe a dare i risultati più alti e nelle quali cercai di assicurarmi che esso fosse completamente detonato. Talvolta, benchè sembrino più sensibili allo *choc* del detonatore, anche le Cremoniti, se in polvere, non furono incendiate completamente. Ecco in riassunto i risultati:

1.° L'apertura praticata nei piombi dalla miscela di acido picrico e perclorato d'ammonio è a forma di anfora.

2.° La miscela di acido picrico e perclorato di ammonio, conservata per più di un anno, non ha presentato indizi di alterazione.

3.° Per la detonazioue delle cremoniti si richiedono dei detonatori molto potenti. Tra quelli da me proposti, riescono utili quelli dal 10 al 17 $^0/_0$ di perclorato d'ammonio e dal 90 all'83 $^0/_0$ di fulminato di mercurio.

4.° Dosamenti che hanno dato buoni risultati sono per es. i seguenti:

A	Acido picrico	2,30	parti in peso
	Perclorato d'ammonio	2,35	" "
B	Picrato d'ammonio	2,46	parti in peso
	Perclorato d'ammonio	2,35	" "

cioè circa a parti uguali.

5.° *In tutti i casi* da notevole numero di esperienze è risultato che *le Cremoniti sono più potenti dell' acido picrico;* considerando l'attuale costo del perclorato d'ammonio ne consegue che sono anche più economiche.

6.° La distanza di forza tra l'acido picrico e le cremoniti risultò tanto maggiore quanto l'acido picrico era più di qualità commerciale inferiore.

7.° Prove nei piombi con cariche da 1 grammo (carica piccola

per esser sicuri della totale detonazione del materiale) a 10 grammi: si può ritenere come cifra media di molteplici esperienze il rapporto di forza tra l'acido picrico e la cremonite (dosamento A) =

Acido picrico	Cremonite
10	15

Si noti che io ho ottenuto altre volte con la cremonite risultati anche maggiori e fino al doppio. Tuttavia mi fermo a questa cifra più bassa per le ragioni innanzi dette. Viceversa da due esperienze col picrato d'ammonio e la relativa cremonite (dosamento B) si sarebbe ottenuto il rapporto di 10 a 18.

8.° Prove al mortajo (eseguite nella fabbrica della dinamite a Cugny in Francia): la forza propulsiva della cremonite risultò pressochè uguale a quella della gomma gelatina tipo: la più potente.

9.° Durante un breve corso di lezioni sui materiali esplosivi, che gentilmente il Prof. Giorgis, direttore del gabinetto di chimica della R. Scuola d'Applicazione degli Ingegneri in Roma, m'incaricò di fare agli allievi, furono eseguite molteplici esperienze con i materiali attualmente in uso e due anche con le cremoniti. Nei piombi con la cremonite A, di fronte alla gomma Nobel giallastra N.° 0 (di Avigliana), si ebbe un risultato che sta nel rapporto di 200 a 178 e nelle mine di pietra un risultato di detonazione di questa specie: la gomma gelatina divise la pietra in diverse fette, comportamento in genere di tali prodotti; la cremonite invece intese a polverizzarla e disperderla. Naturalmente le cariche furono fatte sempre in condizioni più uguali possibili in specie di densità di caricamento. Non c'è bisogno di avvertire che si operò in mina aperta.

Ritornerò sulle Cremoniti quando, come spero, mi riuscirà possibile eseguire delle esperienze, che ho già stabilite, e per cui ho fatto qualche primo saggio, e che partono da un concetto più vasto che in questa occasione voglio precisare.

Ho sempre creduto, in ispecie in riguardo a speculazioni teoriche, spettanti alla meccanica chimica, di molto interesse studiare il comportamento come esplosivi di prodotti *isomeri*; studiare cioè

la loro sensibilità agli urti, la temperatura di decomposizione o esplosione o detonazione, la quantità di calore sviluppantesi dalla reazione, i prodotti della reazione finale, etc. etc. Così ho già eseguito qualche ricerca preliminare sugli isomeri dell'acido picrico, conseguentemente estendibile alle corrispondenti cremoniti, e su perclorati di cobaltammine.

Le mie ricerche si rivolgeranno anche alle miscele di prodotti organici isomeri con perclorato ammonico o con clorato potassico o con salnitro etc. Per quanto delicatissimo e vasto sembri dal punto di vista sperimentale questo campo di ricerche, mi pare tempo di occuparsene in modo speciale, portandovi il contributo di molte misure il più possibile esatte.

Polvere al Cannel.

Io aveva preveduto, partendo contemporaneamente dalle conoscenze sul comportamento del perclorato di ammonio e dalla composizione dei carboni fossili, che, mescolando questi ultimi col perclorato di ammonio, si sarebbero potuti ottenere esplosivi potenti e di speciali proprietà.

L'esperienza, come vedremo ora, ha superato anche l'aspettativa, quindi io richiamo l'attenzione dei tecnici su queste specie di polveri delle quali io ho studiato più che altro il tipo che denomino per distinguerlo " polvere al Cannel " s'intende sempre a base di perclorato d'ammonio.

Il carbon fossile da adoperarsi. Il Boghead d'Australia dà buoni risultati; ma risultati migliori di tutti io ho finora ottenuti dal Cannel di Scozia.

Dosamento. Ne ho tentato parecchi, ma quello che è riuscito il migliore è:

Cannel di Scozia	12	parti in peso
Perclorato di ammonio	60	" "

Metodo di fabbricazione. Più semplice di quello della polvere nera.

Il Cannel finamente polverizzato o limato, e setacciato poi, si mescola intimamente col perclorato ammonico in polvere in una botte girante. Si umetta poi la massa, anche con acqua leggermente gommata, si comprime, si granisce etc. come per l'ordinaria polvere da mina o si può foggiare in cilindri, candele, etc. di un dato peso, aventi nel centro un foro per collocare il detonatore. Quando il materiale deve servire per esplosioni subacquee o si riveste di vernice impermeabile o si chiude in capsule etc.

Resistenza agli urti. Riserbandomi di stabilire le cifre relative quando dovrò trattare più dettagliatamente innanzi delle altre proprietà fisiche e chimiche di tali materiali, posso intanto assicurare che essi sembrano più resistenti agli urti delle miscele di perclorato ammonico, zolfo e carbone descritte nella mia 1ª nota, le quali già del resto presentano sufficieoti garanzie di rosistenza. Nella fabbrica di polveri nere ai Bagni presso Tivoli il proprietario sig. Giovanni Stacchini, che prepara le polveri nere col metodo delle battiture, cioè battendo con dei pezzi di legno insieme gl' ingredienti per rimescolarli e comprimerli per parecchie ore, fece eseguire delle esperienze pratiche in proposito e non ne risultò alcun inconveniente.

Conservazione. Campioni conservati per sette mesi non hanno dato nessun indizio di alterazione anche chimicamente controllabile.

Igroscopicità. È pressochè nulla dal momento che si adopera un carbone naturale.

Modo di accensione. Si richiedono detonatori assai potenti. Di quelli da me proposti riescono assai utili quelli dal 10 al 17 % di perclorato d'ammonio e dal 90 all'83 % di fulminato di mercurio.

Uso. Come per le dinamiti in mina aperta e con effetti maggiori. Approfondendo la mina lo effetto aumenta assai più che per la dinamite. Assai più delle dinamiti si può comprimere il materiale con forza nella mina impunemente

Riferisco volentieri alcuni dati principali delle molteplici esperienze eseguite, anche perchè questo materiale esplosivo si è comportato, almeno negli ordinarî e pratici modi di operare, in un modo abbastanza *regolare*

1.° — Esperienze eseguite in Roma nel Maggio e Giugno 1899.

In Piombi cilindri diametro 10 c.m. × 15 c.m. altezza.

Carica grammi 10.

Gomma gelatina Nobel N.° 1 (rossa-Avigliana) — detonatore ordinario — calcata — c.c. 270.
Id. id. id. — non calcata — c.c. 200.
Polvere al Cannel — detonatore ordinario — calcata — c.c. 300.
Id. id id. — non calcata — c.c. 235.

invece con un detonatore al 50 % di perclorato ammonico e 50 % di fulminato di mercurio in questo caso, a differenza delle gomme gelatine al perclorato non si ottiene buon effetto, infatti:

Polvere al Cannel—Detonatore 50 perclorato/50 fulminato—c.c. 136.

Così, introducendo nel miscuglio anche piccole quantità di zolfo, il materiale diventa più propulsivo e meno detonante e l'effetto diminuisce anche se lo si incendi con il detonatore a 50 di perclorato e 50 di fulminato, ossia ci avviamo, benchè lontanamente, al tipo della polvere nera ordinaria che in questo caso sarebbe stata senza effetto rimarchevole. Infatti:

Miscela (Carbone 15, Zolfo 3, Perclorato 70) grammi 10 — detonatore ordinario — c.c. 40.
Id. id. id. — detonatore 50 perclorato/50 fulminato — cc. 20.

In piombi più piccoli, naturalmente essendoci meno resistenza, gli effetti aumentarono; non si poterono misurare stante la rottura dei piombi, che però anche all'aspetto dopo l'esplosione presentarono una notevole differenza.

2.° — Esperienze eseguite nella Villa Piatti (già Carpegna) presso Roma nell'Agosto 1899.

In cilindri di piombo 10 c.m. di diametro × 15 c.m di altezza.

Carica grammi 5.

Miscela		Risultato
Perclorato ammonico 60 parti in peso Carbon fossile Boghead 12 „ „	}	detonat. ordin. — c.c. 166
Perclorato ammonico 60 parti in peso Carbon fossile Cannel 12 „ „	}	„ „ — c.c. 179
Perclorato ammonico 130 parti in peso Carbon fossile Boghead 12 „ „	}	„ „ — c.c. 138
Gomma Nobel N.° 1 (Avigliana rossa		„ „ — c.c. 141

3.° — Prove eseguite nel laboratorio chimico della R. Souola d'Applicazione degli Ingegneri in Roma nel Settembre 1899.

In cilindri di piombo di 10 cm. di diam. × 15 cm. di alt.; foro profondo 7 cm.; diametro del foro mm. 12-13.

Incendiati con detonatori ordinari — Carica di grammi 5.

MATERIALE ESPLOSIVO	Volume della cavità praticata nel piombo dopo esplosione	Profondità della cavità dopo csplosione	Diametro estremo della cavità dopo esplosioue
Gomma gelatina Nobel (Avigliano) 0 giallastra .	c.c. 128	cm. 9 1/2	mm. 35
" " " " 1 rossa . . .	" 126	" 9 1/2	" 34
Polvere al Cannel non compressa	" 186	" 10, 2	" 50
" " compressa	" 200	" 10 1/2	" 52

Tutto come sopra ma in piombi profondi cm. 9.

Gomma gelatina Nobel 0 giallastra	c.c. 158	cm. 11 1/2	mm. 22
Polvere al Cannel	" 198	" 12	" 47

Dai dati su riferiti si rileva come la polvere al Cannel, oltre praticare nel piombo una cavità un po' maggiore di quella della gomma gelatina, presenta un potere propulsivo senza paragone più grande, poichè l'apertura superiore della mina di piombo è *assai* maggiore di quella prodotta dalla gomma gelatina di Avigliana. Ne consegue che, a pari condizioni, i'effetto causato dall'esplosione della polvere al Cannel è maggiore di quello causato dalla gomma gelatina anche e appunto in mina aperta. Invece per maggiori profondità di mine il vantaggio della Cannel sulla gomma è in un rapporto ancor più favorevole. Tutto ciò io ho recentemente in mine di pietra potuto comprovare ma me ne riserbo per ora il dettaglio.

M'importa soltanto mettere bene in evidenza *come sia questa la prima volta, in cui una polvere nera* (detonante con vantaggio sotto il detonatore a fulminato di mercurio) *estremamente semplice, che non richiede un carbone preparato artificialmente con regole speciali, che è a due soli ingredienti, che non richiede quindi impianto grave di fabbricazione, che è stabilissima e conservabile sotto tutti i rapporti, che è eminentemente economica, poichè il Cannel, almeno per grandi partite non puo costare più di 30 lire alla tonnellata, abbia neanche voglio dire vinto, ma semplicemente uguagliato la potenza delle dinamiti e delle gomme gelatine in uso.*

Dovrei ancora intrattenermi su altri materiali, quali le miscele di perclorato d'ammonio come metalli finamente divisi, per esempio zinco, alluminio, purpurine etc. per fuochi o razzi colorati, con resine per ottenere il potere fumigeno etc.; ma chiudo qui la 1ª parte del lavoro, consistente nella descrizione generale degli esplosivi e detonanti a base di perclorato ammonico.

Ora, a norma di quanto ho promesso nella 1ª nota riguardo al piano del lavoro, mi propongo di riferire in ulteriori note, che spero di pubblicare presto, sui seguenti temi:

1.° Quanto e fino a che punto si può prevedere con il calcolo in riguardo all'energia potenziale, al volume de' gas, alla pressione etc. etc. degli esplosivi al perclorato d'ammonio.

2.° Quanto invece si deduce da esperienze appositamente istituite, riguardanti appunto la quantità di calore svolta, la natura dei prodotti chimici nello stato finale della reazione etc. etc. aggiuntevi determinazioni della temperatura di accensione, della resistenza agli urti etc. Di tali considerazioni ed esperienze mi au-

guro di giungere a definire *il carattere generale tipico* degli esplosivi al perclorato d'ammonio in confronto con altri materiali esplosivi e detonanti.

3.° Alcune ricerche sulle relazioni di consonanza speciali tra differenti detonatori al perclorato e corrispondenti detonanti ed esplosivi pure al perclorato, e in via subordinata la descrizione delle trasformazioni che alcuni corpi, anche non esplosivi subiscono, sotto l'urto dei detonatori.

4.° È noto che non tutti gli esplosivi sono adatti a tutti i lavori; in una materia tufacea per es. donde si vogliono trarre piccoli blocchi per muri, giova più la polvere nera che non la dinamite e naturalmente il minatore non cerca l'esplosivo *più forte* ma *il più conveniente.* Dovrò quindi trattare specificatamente dell'*uso peculiare* cui possono servire ciascuno degli esplosivi descritti, e perciò, oltre servirmi dei caratteri dedotti dal calcolo e dall'esperimento in riguardo all'energia potenziale e alla pressione etc. mi servirò del risultato delle molteplici esperienze fatte iu specie nelle mine, esperienze che mi vengono riferite dalle case industriali che stanno tentando d'introdurre in commercio i materiali descritti. M'auguro che si riesca a tal proposito nell'impresa che è lunga e difficile, principalmente perchè si tratta di materiali esplosivi. La storia della dinamite, che pure è riuscito un materiale di straordinaria importanza, insegni.

Contemporaneamente verrò pubblicando qualche relazione su alcuni nuovi perclorati da me ottenuti, i quali possono avere qualche interesse non solo dal punto di vista del carattere ssplosivo, ma anche dal punto di vista della chimica generale.

Tutto quanto sopra, naturalmente nei limiti dei pochi mezzi che posseggo e del tempo disponibile.

Prima di chiudere questa nota credo utile fa10 un cenno sui metodi di:

Fabbricazione industriale del perclorato d'ammonio.

Quando nel 1895 io incominciai il lavoro, il perclorato ammonico non era che un prodotto di laboratorio; se figurava qualche

volta nei listini vi figurava ad un costo altissimo. Anche nell'attuale listino per es. (Agosto 1899) di E. de Haën — fabbrica di prodotti chimici List-Hanovre, a pag. 11 si legge:

Ammonio perclorato puro	L. 62,50 il kg.	
„ „	depurato „	4,10 a 3,85 il kg.

Nei listini antecedenti anche di altre fabbriche io non l'ho trovato mai a meno di L. 60 il kg. A parte che non si capisce quella distanza di prezzo tra il puro e il depurato, mentre il perclorato si ottiene attualmente quasi puro, si vede in ogni modo, di fronte ai listini precedenti, che in questi ultimi tempi il prodotto è diminuito di prezzo.

In principio io non mi preoccupai del costo del perclorato perchè, come altrove ho detto, lo scopo delle mie ricerche era teorico. Ben presto, incoraggiato a mettere il lavoro su una via pratica anche per l'indole della Scuola cui ho l'onore di appartenere, dovetti occuparmi di tale importante questione. Per fabbricare il perclorato d'ammonio naturalmente si doveva partire da un clorato, trasformarlo in perclorato e ottenuto questo, senza seguire metodi lunghi e pericolosi in un'industria (come quello di Roscoe che passa per l'acido perclorico), per doppia trasformazione con un sale d'ammonio ottenere il perclorato d'ammonio. A tale trasformazione non si prestava certo il perclorato di potassio che è pochissimo solubile, ma invece bene quello di sodio che è deliquescente. Quindi io seguii questo metodo:

1.° Trasformazione del clorato di sodio in perclorato per azione del calore.

2.° Azione del nitrato di ammonio sul perclorato di sodio in soluzione concentrata, con che si otteneva precipitato in piccoli cristalli, che si spremevano alla centrifuga, il perclorato d'ammonio.

Nell'idea di sostituire i sali di sodio a quelli di potassio per ottenere il perclorato d'ammonio per doppia trasformazione io era stato preceduto da Th. Schloesing nel 1871 (C. R. Tomo 73, pag. 1271 e Dinglers, Journal voi. 203 pag. 122), il quale preparava

il perclorato d'ammonio non a scopo di materiale esplosivo, ma per fabbricarsi l'acido perclorico a scopo d'analisi. Il Serullas aveva proposto di separare e dosare la potassa in presenza di soda trattando i loro sali cloruri, solfati etc. con perclorato di argento, di bario etc., asportando a caldo il perclorato di potassio, poi evaporando e lasciandolo cristallizzare dopo aggiunte di alcool assoluto con che tutto il sale di potassio veniva a precipitarsi. Lo Schloesing approva il metodo di Serullas, ma quando si tratta di cloruri o di nitrati di sodio e di potassio, modifica il metodo in un modo più semplice: tratta essi sali con acido perclorico, concentra, con che l'acido cloridrico e nitrico vengono eliminati e aggiunge alla soluzione acquosa acida l'alcool. Per ottenere l'acido perclorico adopera il perclorato d'ammonio che prepara nel modo su descritto.

La linea seguita dallo Schloesing differisce quindi dalla mia nel fatto che egli adopera cloruro d'ammonio e io il nitrato.

Dal punto di vista poi industriale io aveva portato al metodo modificazioni occasionali. Già si era giunti a lavorare con non meno di 10 kg. di clorato di sodio per volta da calcinarsi, operazione che riusciva benissimo; si stavano adattando speciali forni; il sale ottenuto si purificava spremendolo in filtro girante a forza centrifuga etc. insomma si era a tutti quegli adattamenti perchè si potesse avere un *vero* e *proprio* risultato industriale. Io non mi dilungo a descrivere tutto questo sistema per cui ottenni la privativa anche dall'ufficio del Patemtamt tedesco. In una adunanza tenuta a Parigi con i signori Bender e Bovinet della Società degli esplosivi francese, dopo vagliato tutto, si venne alla conclusione che usufruendo dei prodotti di ricupero si poteva con tale metodo avere il perclorato almeno per grandi partite a lire 3 il kg. Il 1° passo era fatto.

Oggi il metodo da me proposto non è e non potrebbe essere più in uso, poichè per es. nello Stabilimento di prodotti chimici di S. Michel des Mauriennes si può fabbricare il perclorato d'ammonio in un modo più economico e più semplice. Per elettrolisi in soluzione alcalina si va dal cloruro al clorato di sodio; sempre per elettrolisi in soluzione acida dal clorato al perclorato di sodio seguendo un metodo già noto (1). Del mio metodo e di quello di

(1) Zeitschrift für Elektrochemie vol. 4° o 5°.

Schloesing non resta che l' ultima parte, cioè la reazione tra il perclorato di sodio e un sale d' ammonio assai solubile. Tuttavia mi si potrà anche perdonare la pretesa se io metto in rilievo come tutte queste felici modificazioni ai metodi di preparazione del perclorato d'ammonio non sarebbero forse accadute, almeno per ora, se non ci fossero state per le prime esperienze notevoli richieste di materiale, e queste non ci sarebbero state se io non avessi dato l' impulso allo sviluppo degli esplosivi al perclorato. Il sale che è venuto da S. Michel des Mauriennes è di eccellente qualità; per piccole partite costa liro 1,50 il kg.; per partite non minori di 8 tonnellate si può avere a lire 1,25 il kg. Come si vede ii prodotto è diventato del tutto industriale.

Recentemente il mio collega Dottor Miolati, che ha preso sempre viva parte al mio piccolo lavoro, mi ha comunicato altre sue modificazioni al metodo che egli ritiene più vantaggiose.

Io mi auguro veramente il loro risultato pratico, poichè al momento presente anche una lieve diminuzione del costo del perclorato potrebbe riuscire notevolmente vantaggiosa.

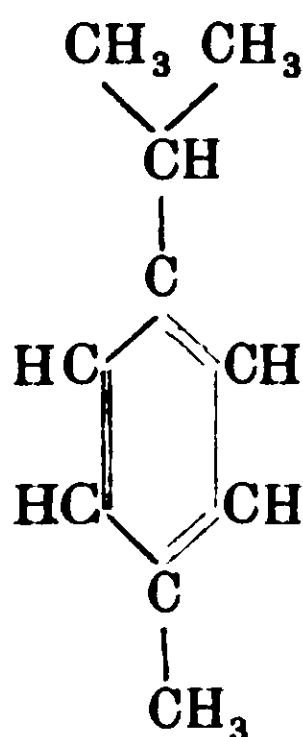
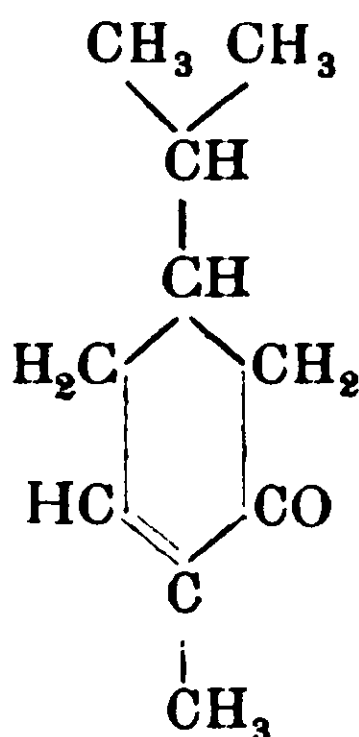
Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica applicata ai materiali di costruzione. — Regia Scuola Ingegneri — Roma — 31 Ottobre 1899.

Ricerche analitiche sull'acido canforico.

Memoria di L. BALBIANO.

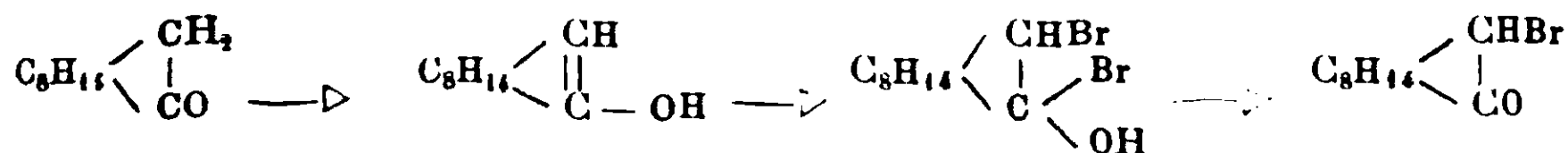
(Giunta il 20 settembre 1899)

La canfora è una sostanza naturale che per la semplicità della sua composizione, $C_{10}H_{16}O$, per le sue curiose proprietà fisiche e chimiche e per le sue applicazioni, attirò fin dal secolo scorso l'attenzione dei chimici. Il risultato teorico più importante degli studi allora eseguiti, fu la scoperta, fatta nel 1785 da Kosegarten, dell'acido canforico, la cui composizione venne stabilita definitivamente da I. Malaguti nel 1836. In questa seconda metà del secolo si studiò la canfora in tutte le direzioni; da queste numerose ricerche ne risultò una letteratura estesa ed intricata che si può in qualche modo semplificare dividendola in tre gruppi a seconda dello scopo prefissosi nella ricerca.

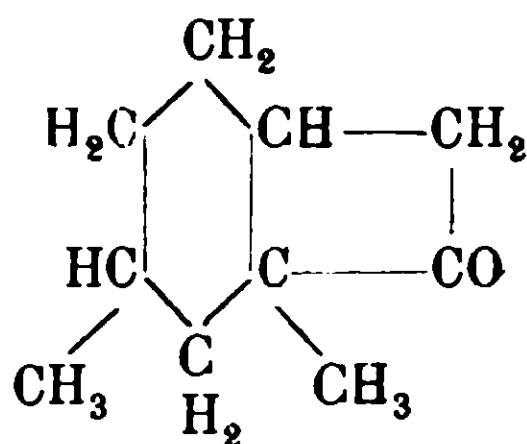
Nel primo gruppo si possono comprendere tutte quelle esperienze che tendevano a stabilire le relazioni della canfora coi composti aromatici derivanti dal benzolo e la questione parve risolta quando gli esperimenti del Dumas, del Gerhardt e del Pott stabilirono la trasformazione della canfora nel cimene per disidratazione. L'ulteriore trasformazione in canfotimolo confermò queste relazioni e permise al Kekulè di formulare nel 1873 per la canfora il noto schema, calcato su quello del cimene.

```
CH3 CH3                    CH3 CH3
  \ /                        \ /
  CH                         CH
   |                          |
   C                         CH
  / \\                       /  \
HC    CH                 H2C    CH2
||    |                    |     |
HC    CH                  HC     CO
  \ //                       \\ /
   C                          C
   |                          |
  CH3                        CH3

Cimene                     Canfora
```

La formazione contemporanea di altri idrocarburi aromatici tri e tetrasostituiti, per disidratazione della canfora, come quella del metacimene osservata fin dal 1882 da P. Spica, e sopratutto il fatto che la canfora è un composto saturo, che non dà prodotti di addizione stabili [1], sollevarono delle fondate obbiezioni allo schema del Kekulè. Per amore esagerato di novità ogni chimico si credette in seguito autorizzato a proporre uno schema suo particolare

[1] Veramente la canfora reagendo col bromo ne addiziona 2 at., uno dei quali si elimina facilmente sotto forma di acido bromidrico, dando infine la monobromocanfora. Il meccanismo di questa addizione viene da tutti i chimici spiegato ed accettato, coll'ammettere che la canfora reagisca nella forma tautomera ossidrilica, come è rappresentato dai seguenti schemi;

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH \\ \| \\ C-OH \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CHBr \\ | \\ C\left\langle\begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CHBr \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

Il Dr. P. Biginelli, dietro mio consiglio, tentò di idrogenare in diverse condizioni il bibromnro di canfora con amalgama di sodio o con zinco ed acido acetico, mantenendo a 0° la temperatura delle sostanze reagenti, ma ottenne sempre canfora.

per spiegare le proprie esperienze, trascurando il più delle volte nelle sue speculazioni fatti importanti scoperti da altri, perchè non collimavano colle sue vedute, o tentando di spiegarli a suo modo con sacrificio della logica. Fra gli schemi proposti per rappresentare la struttura della canfora merita particolare menzione quello suggerito nel 1878 e modificato nel 1883 dall'Armstrong, perchè questo chimico fu il primo ad introdurre l'idea che il nucleo fondamentale della canfora risultasse dalla condensazione di un nucleo esametilenico con uno tetrametilenico.

```
          CH2
      H2C/   \CH ---CH2
        |     |       |
       HC\   /C ----- CO
       /   C   \
    CH3    H2   CH3
```

Nel secondo gruppo si possono comprendere tutti quei lavori che avevano per iscopo di definire la funzione dell'ossigeno della canfora. Fin dal 1840 Pelouze aveva osservato che l'ossidazione del borneolo dà canfora; il Berthelot più tardi (1859) dimostrò che la idrogenazione trasforma la canfora in borneolo, di cui definì nettamente la funzione di alcool, e con questi due fatti veniva stabilito che tra canfora e borneolo esistono le stesse relazioni che esistono fra un'aldeide ed un alcool o fra un chetone ed un alcool. L'ossigeno della canfora è dunque contenuto nella molecola sotto forma di carbonilo, e le nuove reazioni di quest'ossigeno coll'idrossilamina e colla fenilidrazina confermarono questo fatto. La mancanza di alcune reazioni caratteristiche delle aldeidi, come la facile ossidabilità ad acido, il potere riducente ed il non ottenere la combinazione col bisolfito sodico, fanno ritenere da tutti i chimici che *l'ossigeno della canfora sia sotto forma di carbonilo acetonico.* Perciò tutti quegli schemi suggeriti per rappresentare la costituzione della canfora che non tengono conto di questo fatto acquisito cadono naturalmente ed un elenco completo di essi fino al 1895 lo si può trovare nella monografia di Ossian Aschan " Structur und Stereochemische Studien in der Camphergruppe " stampata nel vol. 21 degli *Acta societatis scientiarum Fennicoe.*

Il terzo gruppo di ricerche, sviluppato specialmente in questo ultimo decennio, comprende le esperienze tentate sull'acido canforico, il prodotto di ossidazione immediato della canfora. Si cercò di decifrare la costituzione di quest'acido per poi da essa risalire a quella della canfora. Ma a questo scopo bisognava stabilire prima due fatti fondamentali per assicurare l'identità di struttura dello scheletro dei due composti, cioè:

1.° Passare integralmente e con reazioni blande dalla canfora all'acido canforico.

2.° Inversamente dall'acido canforico ritornare alla canfora.

Il primo fatto fu stabilito da me nel 1887. Ho trasformato integralmente la canfora in bromocanfora ed ossidando quest'ultima col permanganato potassico in soluzione alcalina l'ho trasformata completamente in acido canforico. Ho dimostrato inoltre che nella trasformazione della canfora in bromocanfora non avvengono trasposizioni molecolari fra gli atomi di carbonio, perchè colla riduzione della bromocanfora coll'idrogeno svolto collo zinco ed acido solforico, si riottiene canfora ordinaria.

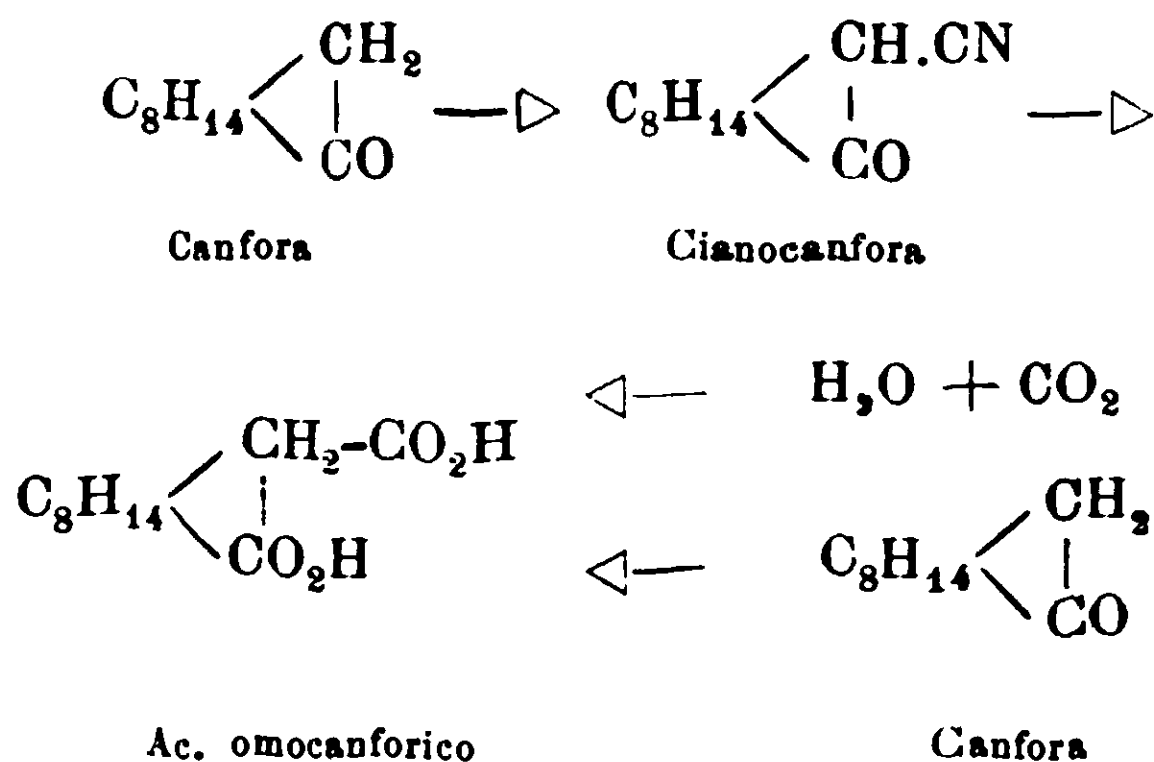
Il secondo fatto non venne finora stabilito sperimentalmente in modo diretto: cioè dall' acido canforico non si è potuto ottenere finora la canfora; ma un'osservazione qualitativa fatta nel 1879 da Haller e studiata quantitativamente nel 1895 da Bredt ci permette di ritenere anche come stabilito il secondo fatto. Si cianuri la canfora e si trasformi, idrolizzando la cianocanfora, in acido omocanforico; il sale di calcio di questo riscaldato in corrente di anidride carbonica dà il 70 $^0/_0$ di canfora. Le seguenti formole rappresentano le diverse fasi della trasformazione:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.CN\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow$$

Canfora — Cianocanfora

$$\longleftarrow H_2O + CO_2$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\text{-}CO_2H\\ |\\ CO_2H\end{array}\right. \longleftarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Ac. omocanforico — Canfora

Con ciò rimane dimostrato che il complesso C_8H_{14} è identico nella canfora e nell'acido canforico.

Le ricerche instituite fino al 1891 per determinare l'intima struttura dell'acido canforico avevano stabilito:

1.° Che l'acido canforico è un vero acido bibasico e che per conseguenza due atomi di C. sono contenuti sotto forma di carbossile —CO_2H.

2.° Che l'acido canforico è un composto saturo, contenente un nucleo.

Snlla struttura di questo nucleo le opinioni sono disparate. Secondo alcuni esso sarebbe un tetrametilene; secondo altri un esametilene: le esperienze di Wreden, confermate in parte dal Wallach ([1]), facevano propendere di più per quest'ultima ipotesi; però un fatto decisivo per risolvere la quistione mancava assolutamente, e le stesse esperienze succitate del Wallach lasciarono il dubbio, perchè, se egli da una parte riuscì ad ottenere piccole quantità di trinitro-m xilene dall'idrocarburo preparato colla riduzione dell'acido canforico coll'acido jodidrico, non riuscì poi ad ottenere il caratteristico bromoderivato del metaxilene facendolo reagire col bromo.

È per questa ragione che ho corcato di portare un contributo alla risoluzione di questo importante problema, tentando, con reazioni blande, un disfacimento graduale (*abbau*) della molecola dell'acido canforico e pensai che un'ossidazione limitata col permanganato di potassio in soluzione alcalina potrebbe darmi prodotti di costituzione definita, che mi servirebbero poi come utili materiali per la ricostruzione della molecola dell'acido canforico.

L'ossidazione dell'acido canforico col permanganato potassico era già stata oggetto di studio di diversi chimici. Il Tauber ([2]) nel 1882, studiando l'ossidazione della canfora collo stesso permanganato e parendogli che i diversi prodotti ottenuti derivassero da un'ulteriore ossidazione dell'acido canforico formatosi, ossidò pure questo composto collo stesso ossidante, evitando la presenza d'alcali, perchè dice che ritarda la reazione e moderando la temperatura osservò la formazione di piccole quantità di acidi grassi vo-

([1]) Berl. ber. T. 25 p. 924.

([2]) Inaug. Diss. Ueber die Einwirkung von Kalium permanganat auf Japan campher. Breslau 1882.

latili della serie $C_n H_{2n}O_2$ e $C_n H_{2n-2}O_2$ contenenti da 6 a 10 at. di carbonio. Di questi acidi però non presenta alcun documento analitico: l'unico acido che constata con sicurezza e che analizza ed identifica è l'acido canforonico, ed inoltre nota esplicitamente la mancanza di acido ossalico fra i prodotti di ossidazione.

Il Bamberger [1] tentò di dimostrare sperimentalmente la presenza o l'assenza di doppi legami nell'acido canforico e dopo aver provato inutilmente di addizionare acido bromidrico, studiò il comportamento dell'anzidetto acido col permanganato di potassio. Riconobbe che esso è difficilmente attaccato da questo ossidante, perchè dopo un'ebollizione prolungata per due giorni, non ottenne altro che il prodotto primitivo inalterato. I. W. Brühl [2] pure allo scopo di dimostrare se esistessero o no legami etilenici, tentò l'ossidazione dell'acido canforico col permanganato di potassio sia in soluzione alcalina, sia in soluzione acida; ed arrivò alla conclusione che per ebollizione prolungata si forma solo poco acido carbonico e la massima parte dell'acido canforico rimane inalterata. Aggiunge inoltre esplicitamente che non osservò la formazione di qualche altro prodotto oltre ai due summenzionati.

Quantunque i risultati ottenuti dai chimici sopracitati non fossero troppo incoraggianti, mi accinsi al lavoro che continuai assiduo per sette anni ed in questa memoria rendo conto dei risultati ottenuti. Esporrò dapprima dettagliatamente la parte sperimentale, che sommariamente ho annunciato, man mano che ottenevo i risultati, in brevi note pubblicate nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, ed in quelli della Società chimica Tedesca; farò seguire nella 2ª parte le conclusioni dedotte dai risultati sperimentali.

Parte I.

I. Ossidazione dell'acido canforico.

Ho variato un po' le condizioni nelle quali operarono Tauber, Bamberger e Brühl, riguardo alla temperatura ed alla diluizione della soluzione di permanganato potassico.

(1) Berl. ber. T. 23, pag. 217.
(2) Berl. ber. T. 24, p. 3406.

Gr. 50 di acido canforico si sciolgono in acqua resa alcalina con 50 gr. di idrato sodico commerciale, ed alla soluzione si aggiunge una soluzione di gr. 110 di permanganato potassico, indi si diluisce con acqua la miscela fino a 5 litri, e si abbandona la soluzione alla temperatura dell' ambiente. Le quantità di acido canforico e di permanganato potassico stanno nel rapporto di 1 peso molecolare di acido e 6 atomi di ossigeno.

L'ossidazione incomincia dopo alcune ore, accennata dal deposito di ossidi del manganese ed il permanganato è completamente consumato, cioè la soluzione scolorita, dopo circa un mese, oscillando la temperatura dell'ambiente fra 20° e 25°.

Si filtra dall'ossido di manganese, si lava ripetutamente il residuo con acqua calda e si concentrano a piccolo volume le acque filtrate, che vengono in seguito decomposte con un leggero eccesso di acido solforico. Si abbandona il tutto in luogo fresco per alcuni giorni, affinchè si depositi cristallizzato la maggior parte dell'acido canforico inalterato, che viene filtrato a pressione diminuita, indi turbinato ed infine le acque madri vengono estratte tre volte col doppio volume di etere. Il residuo della distillazione dell' etere, che è un denso sciroppo, colorato in giallo, viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapore che viene sospesa quando il distillato , dapprima acidissimo , dimostra solo più una debole reazione acida. Lavorando gr. 587 di acido canforico si sospese la distillazione quando si erano raccolti 3 litri di distillato. Nelle acque eteree si riconobbe l'acido ossalico precipitandolo sotto forma di ossalato di calcio, come verrà indicato in seguito.

Acidi distillati col vapor d'acqua.

Il distillato acido di diverse preparazioni venne lavorato in due modi :

a) operando un frazionamento coi sali sodici e si riuscì a riconoscere l'acido butirrico, acetico e formico.

b) operando un frazionamento coi sali di calcio e si riuscì a riconoscere l'acido acetico, formico e trimetilsuccinico.

Sali sodici. Il distillato acido si saturò esattamente con idrato sodico, indi la soluzione svaporata ed il residuo disseccato a 100° venne ridisciolto nella quantità strettamente necessaria di acqna

fredda e la soluzione addizionata di egual volume di alcool a 95 %. Si ottenne una piccola quantità di precipitato bianco cristallino che, raccolto sopra filtro ed asciugato fra carta, venne decomposto con soluzione al 25 % di acido fosforico e la soluzione distillata a metà volume. Il distillato, a forte reazione acida, tramandava netto odore di acido butirrico e col nitrato di argento ammoniacale dette un precipitato cristallino che raccolto su filtro, lavato con acqua fredda, asciugato e disseccato a 100° venne analizzato.

Gr. 0,2034 sostanza dettero gr. 0,1158 argento.

Gr. 0,2024 sostanza dettero gr. 0,1644 CO_2 e gr. 0,053 H_2O

In 100 p.:

	trovato	calc. p. $AgC_2H_3O_2$	p. $AgC_4H_7O_2$
C	22,14	14,37	24,61
H	2,90	1,79	3,58
Ag	56,93	64,67	55,38.

Questo sale è una miscela in cui predomina il butirrato di argento. La quantità esigua di sostanza non mi permise una depurazione superiore del sale, nè di determinare quale dei due acidi butirrici isomeri si sia formato.

Alle acque madri alcooliche si aggiunsero altri 5 volumi di alcool a 95 % e si lasciarono in riposo in luogo fresco. Dopo due giorni si depositò una nuova quantità di sostanza cristallizzata in begli aghi prismatici che l'analisi dimostrò essere acetato di sodio.

Gr. 0,149 sostanza disseccata a 150° dettero gr. 0,1062 NaCl.

In 100 p.:

	trovato	calc. p. $NaC_2H_3O_2$
Na	28,02	28,04

Le acque madri alcooliche non depositano più coll' aggiunta di nuovo alcool sostanza cristallizzata, perciò si distillò l' alcool. Si svaporò l'acqua ed il residuo solido si distillò a metà volume con una soluzione al 25 % di acido fosforico. Il distillato odorava fortemente di acido acetico ed era una miscela di acido acetico e di piccole quantità di acido formico, il quale venne riconosciuto alle seguenti reazioni:

1. Riduzione di argento metallico dal nitrato.
2. Riduzione di cloruro mercuroso dal cloruro mercurico.
3. Riduzione di mercurico metallico dal nitrato mercuroso.

La soluzione acquosa non conteneva altro che acido acetico e formico, perchè fatta bollire con eccesso di ossido di argento fino a completa decomposizione del formiato, il liquido filtrato non conteneva che acetato di argento. Infatti, frazionato in 7 porzioni il sale argentico ben cristallizzato che si depositò successivamente per concentrazione delle rispettive acque madri, le analisi delle sette frazioni dettero il seguente risultato:

						teoria p. $A_9C_2H_3O_2$	
Iª fraz.	Ag %	64,30					
IIª	„ „	64,12					
IIIª	„ „	64,08				Ag	64,67
IVª	„ „	64,20	C	14,55	H 2,33	C	14,37
Vª	„ „	64,31				H	1,79
VIª	„ „	64,20					
VIIª	„ „	64,52					

Sali di calcio. Il frazionamento dei sali di calcio venne eseguito dal mio assistente E. Carlinfanti. Le acque distillate vennero saturate con leggero eccesso di calce e fortemente concentrate. La parte indisciolta venne sospesa in acido solforico al 50 % e distillata nuovamente in corrente di vapore. Il distillato si saturò esattamente con calce e si concentrò la soluzione. Man mano che l'acqua svaporava si depositò un sale cristallizzato in belle laminette bianche, di splendore madreperlaceo. La composizione e le proprietà di questo sale corrispondono a quelle del sale di calcio dell'acido trimetilsuccinico.

Analisi:

	trovato	calc. p. $C_7H_{10}O_4Ca$, 3 H_2O
H_2O %	21,29	21,43
Ca	20,35	20,20

L'acido estratto con acido cloridrico ed etere presentava tutte le proprietà caratteristiche dell'acido trimetilsuccinico. Fondeva a 140-141°.

Lavorando 5 kg. di acido canforico si ottenne dalle acque distil-

late circa gr. 3 di trimetilsuccinato di calcio. Una maggior quantità di acido trimetilsuccinico si trova, come si vedrà in seguito nella porzione degli acidi non volatili col vapor d'acqua.

Nella porzione di sali di calcio solubili venne accertata la pre-presenza di grandi quantità di acetato di calcio e di piccole quantità di formiato e di butirrato di calcio senza riuscire ad una separazione netta di queste due ultime sostanze.

Acidi non volatili col vapor d'acqua.

Il residuo acido, fisso, della distillazione in corrente di vapore venne salificato con un leggero eccesso di idrato baritico, che in seguito si eliminò con corrente di anidride carbonica ed ebollizione prolungata per più ore. Col carbonato si precipitò il canforonato di bario. Da questa miscela, decomposta con acido cloridrico, l'etere estrasse l'acido canforonico che si depurò ridisciogliendolo in un leggero eccesso di acqua ammoniacale, poi coll'ebollizione si scacciò l'ammoniaca in eccesso e prolungando in seguito l'ebollizione con soluzione di cloruro baritico si depose il canforonato baritico sotto forma di polvere bianca cristallina, che all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1178 sale disseccato a 200° dettero gr. 0,0976 di solfato baritico.

In 100 p.:

	trovato	calc. p. $Ba_3(C_9H_{11}O_6)^2$
Ba	48,65	48,87

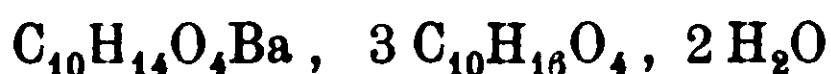
Il sale baritico si decompose colla quantità calcolata di acido solforico e la soluzione acquosa convenientemente evaporata lasciò cristallizzare, col raffreddamento l'acido libero in piccoli aghi bianchi fusibili a 136-37° [1].

La soluzione acquosa dei sali baritici, che conserva sempre una leggera reazione alcalina, venne concentrata, indi addizionata di 10 a 12 volumi di alcool assoluto commerciale, che fa precipitare

[1] Sul punto di fusione dell'acido canforonico si veda la nota di O Aschan sui Berich. t. 28, p. 16.

grande quantità di un sale bianco fioccoso, che filtrato mediante filtro a pressione, lavato coll'alcool e disseccato all'aria sopra mattonella porosa, venne messo da parte per un ulteriore studio.

Le acque madri alcooliche vennero sottoposte alla distillazione, indi la parte acquosa, che ha forte reazione acida, venne concentrata moderatamente. Col raffreddamento cristallizza un sale baritico in tavole allungate dure, di color bianco con una leggera punta di verdognolo, di splendore vitreo, pochissimo solubile nell'acqua fredda poco anche nell'acqua calda. Questo sale non è altro che il canforato acido di bario descritto da Kekulè [1] e rappresentato dalla formola :

$$C_{10}H_{14}O_4Ba\ ,\ \ 3\,C_{10}H_{16}O_4\ ,\ \ 2\,H_2O$$

Però il sale non è puro, ma contiene una certa quantità di canfanato baritico, che mediante successive cristallizzazioni dall'acqua, si riesce a concentrare nelle acque madri, essendo esso più solubile del canforato acido. Queste acque madri concentrate lasciano depositare il canfanato baritico cristalizzato in belle tavole allungate e che in un ambiente secco sfioriscono diventando opache e trasformandosi in una polvere bianca attaccaticcia.

All'analisi dette i seguenti risultati :

I. Gr. 0,198 sale seccato all'aria perdettero a 100° gr. 0,0232 H_2O e dettero gr. 0,0766 solfato di bario.

II. Gr. 0,2668 perdettero in un essiccatore ad acido solforico gr. 0,0312 H_2O e dettero gr. 0,1028 solfato di bario.

III. Gr. 0,2302 H_2O perduta a 100° gr. 0,0274. Solfato di bario gr. 0,089.

IV. Gr. 0,4568 H_2O perduta a 100° gr. 0,0538.

V. Gr. 0,1688 seccati a 100° dettero gr. 0,2622 CO_2 — gr. 0,0626 $BaCO_3$ — gr. 0,0752 H_2O.

Ossia in 100 p.:

	trovato					calc. p. $(C_{10}H_{13}O_4)^2Ba,\ 3\,^1/_2\,H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
H_2O	11,71	11,69	11,90	11,77		11.86
Ba	25,75	25,65	25,80		25,78	25,78
C	.	.	.	.	44,60	45,19
H	.	.	.	.	4,94	4,89

[1] Lehrbuch. Org. Chem., t. II, p. 456.

L'acido messo in libertà da questo sale baritico cristallizza dall'acqua bollente in piccoli prismetti incolori lucenti che fondono a 200-200°,5 ed all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1948 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico — CO_2 gr. 0,4324 . H_2O gr. 0,127.

In 100 p.:

	trovato	calc. p. $C_{10}H_{14}O_4$
C	60,52	60,60
H	7,24	7,07

Il punto di fusione, le proprietà fisiche dell'acido, come quelle del suo sale baritico non lasciano alcun dubbio che il composto ottenuto è l'acido canfanico, scoperto da Wreden e studiato in seguito specialmente da Wöringer [1].

Il sale baritico ottenuto per precipitazione coll'alcool si scioglie un'altra volta nell' acqua, indi si riprecipita nuovamente con alcool, nell'intento di separare un'altra piccola quantità di canforato acido di bario rimasto aderente e che passa in soluzione. Dal sale precipitato si estrasse coll' acido cloridrico ed agitando con etere la miscela degli acidi organici che si presenta sotto forma di un sciroppo colorato in giallo.

Si scioglie in acqua e si salifica colla quantità richiesta di idrato calcico a caldo. La soluzione acquosa dei sali di calcio deposita col raffreddamento una gran quantità di un sale di calcio cristallizzato in piccoli mammelloni, formati dalla riunione a sfera di minutissimi aghi. Depurato per successive cristallizzazioni dall'acqua bollente, nella quale è poco e difficilmente solubile, esso presenta la composizione rappresentata dalla formola $C_8H_{10}O_5Ca.2\,H_2O$. Infatti all'analisi dette i seguenti risultati:

I. Gr. 0,4766 sale secco su H_2SO_4 perdettero a 110-180° gr. 0,066 di acqua.

II. Gr. 0,1544 sale secco a 180° dettero gr. 0,0926 $CaSO_4$.

III. Gr. 0,1566 sale secco a 180° dettero gr. 0,2448 CO_2 e gr. 0,0676 H_2O.

(1) Liebig's. Ann. 227, p. 3.

IV. Gr. 0,2206 perdettero a 110-180° gr. 0,0302 H_2O e dettero gr. 0,1144 di $CaSO_4$.

V. Gr. 0,2088 perdettero acqua gr. 0,0284 e dettero gr. 0,1082 di $CaSO_4$.

VI. Gr. 0,2708 perdettero gr. 0,037 acqua.

VII. Gr. 0,1436 sale secco dettero gr. 0,2222 CO_2 e gr. 0,0594 H_2O.

In 100 p.:

	trovato							calc. p. $C_8H_{10}O_5Ca.2H_2O$	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.		
H_2O	13,84			13,68	13,57	13,66		H_2O	13,74
Ca		17,63		17,66	17,63			Ca	17,69
C			42,59				42,20	C	42,47
H			4,78				4,59	H	4,42

L'acido libero si ottiene decomponendo con leggero eccesso di acido cloridrico il sale di calcio ed estraendo la soluzione con etere. Distillato l'etere rimane uno sciroppo, che mantenuto in un essiccatore si rappiglia in una massa solida cristallina, bianca. Se nello sciroppo s'immerge un cristallino di acido, lo si può ottenere cristallizzato in belle laminette trasparenti, ben formate, che al tocco con bacchettina di vetro si dimostrano tenere come i cristalli di canfora. È solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere, poco solubile nel cloroformio caldo, quasi insolubile nel freddo e nel solfuro di carbonio.

All'analisi dette i seguenti risultati:

I. Gr. 0,172 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero gr. 0,3228 CO_2 e gr. 0,1042 H_2O.

II. Gr. 0,1648 dettero gr. 0,3086 CO_2 e gr, 0,1002 H_2O.

Ossia in 100 p.:

	trovato		calc. p. $C_8H_{12}O_5$
	I.	II.	
C	51,18	51.06	51,06
H	6,66	6,73	6,38

Riguardo alle altre proprietà di quest'acido, che è il prodotto

principale dell' ossidazione dell' acido canforico nelle condizioni su descritte, sarà scritto oltre, quando riferiremo le esperienze instituite per decifrare la sua costituzione.

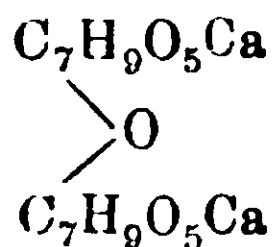
Nelle acque madri del sale di calcio ora descritto si dosò la quantità di calcio contenuta e si aggiunse acido ossalico in quantità tale da preciparne la metà allo stato di ossalato di calcio. Il filtrato concentrato fortemente non presentò traccia di cristallizzazione; addizionato di alcool assoluto dette un precipitato bianco fioccoso che lavato con alcool si asciugò fra carta. Questo sale è deliquescente, però si può ottenere secco, rimettendo in libertà l'acido organico con acido cloridrico ed estraendolo con etere e salificandolo nuovamente colla quantità richiesta di calce. La soluzione acquosa evaporata a bagno maria lascia come residuo una polvere bianca, amorfa, friabile che non è più deliquescente. Questa polvere disseccata a 130° fino a costanza di peso dette all' analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2562 dettero gr. 0,1592 $CaSO_4$.
II. Gr. 0,2628 dettero gr. 0,3618 CO_2 e gr. 0,1026 H_2O.

Ossia in 100 p.:

Ca 18,27 C 37,54 H 4,33

Se da questi dati si calcola una formola si arriva alla seguente che esprime abbastanza bene la sua composizione.

$$\begin{matrix} C_7H_9O_5Ca \\ \quad \rangle O \\ C_7H_9O_5Ca \end{matrix}$$

che richiede

C 38,00 H 4,07 Ca 18,09

L' acido libero è uno sciroppo denso che, anche per prolungato soggiorno in un essiccatore, non presenta tracce di cristallizzazione.

Le acque madri alcooliche dalle quali s' è separato il sale di calcio ora descritto, vennero svaporate fino a piccolo volume per eliminare l' alcool ed il residuo acquoso agitato con etere. Distillato l' etere rimase un acido sciropposo che presenta la composizione dell'acido ossicanforico che Hlasiwetz e Grabowski ([1]) ottennero per azione della potassa fusa sull'acido canforico ([2]).

L'analisi di quest'acido dette il seguente risultato:

Gr. 0,3212 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico dettero gr. 0,6522 di CO_2 e gr. 0,232 di H_2O

Ossia in 100 p.:

	trovato	calc. p. $C_{10}H_{16}O_5$
C	55,37	55,55
H	8,02	7,40

Il sale di calcio, che si presenta come una resina incristallizzabile e che si può ottenere sotto forma di una polvere amorfa, friabile, evaporando a secco la soluzione acquosa, contiene il percento di calcio richiesto dall'ossicanforato.

Infatti all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,2102 sale secco a 130^0 dettero gr. 0,111 di $CaSO_4$.

	trovato	calc. p. $C_{10}H_{14}O_5Ca$
Ca	15,59	15,74

Le acque madri eteree si svaporarono a piccolo volume, e non ottenendo sostanza cristallizzata, si tirarono a secco a b. m. indi si disseccò il residuo a 120^0. La sostanza amorfa, facilmente polverizzabile che si ottiene contiene il 9,5 $^0/_0$ di calcio.

Dalle acque madri dalle quali s'e separato il canforato acido di bario di Kekulè ed il canfanato baritico, si riuscì a separare un'altra piccola quantità di acido $C_8H_{12}O_5$ sotto forma di sale di calcio,

([1]) Liebig. s. Ann. 145, p. 212.

([2]) Debbo però notare che W. H. Perkin jun. ed A. W. Crossley (Trans. of the Chem. Soc. 1898) ripeterono le esperienze della fusione con soda e potassa dell' acido canforico e fra i prodotti di decomposizione, molto complessi, non riscontrarono l'acido ossicanforico.

ed un altro sale di calcio amorfo, solubilissimo, dal quale si estrasse un acido sciropposo, il di cui sale baritico, pure amorfo, dette all'analisi i seguenti risultati:

C 32,9 H 4,10 Ba 39,2.

Questi dati lasciano incerti fra la formola $C_9H_{14}O_6Ba$ che richiede

C 30,42 H 3,94 Ba 38,59

e quella dell'ossicanforato $C_{10}H_{14}O_5Ba$ che richiede

C 34,1 H 3,9 Ba 39,02.

Oltre a questi acidi venne pure dal sale $C_8H_{10}O_5Ca$ greggio isolato, come sarà esposto in seguito, l'acido trimetilsuccinico.

In conclusione con queste ricerche ho potuto stabilire, che l'acido canforico, contrariamente alle asserzioni del Bamberger e del Brühl, viene ossidato dal permanganato potassico in soluzione alcalina ed alla temperatura ordinaria e che fra i prodotti di ossidazione vennero constatati i seguenti acidi:

Volatili col vapor d'acqua	piccole quantità di acido trimetilsuccinico
	„ „ „ „ butirrico
	„ „ „ „ formico
	prevalente quantità di acido acetico.

Non volatili col vapor d'acqua	acido ossalico
	„ canforonico
	„ canfanico
	„ $C_8H_{12}O_5$ prodotto principale
	„ trimetilsuccinico.

Tra questi ultimi acidi si trovano pure gli acidi ossicanforico, l'acido $(C_7H_{11}O_5)^2O$ e $C_9H_{16}O_6$ però questi ultimi non sono stati ottenuti in uno stato di purezza tale da escludere ogni dubbio sulla loro individualità.

Ho cercato di determinare il più esattamente possibile le quan-

tità rispettive dei diversi composti formati nell' ossidazione ed ottenni i seguenti risultati:

Ho sottoposto all'ossidazione gr. 587 di acido canforico e ne ho riottenuto cristallizzato gr. 246, ai quali devo aggiungere gr. 27 corrispondenti a gr. 33 di sale di Kekulè cristallizzato, quindi l'acido canforico che ha subito l' ossidazione si riduce a gr. 314, i quali dettero:

Gr. 44 di sali sodici degli acidi formico, acetico, butirrico, trimetilsuccinico
„ 1 circa di acido canforonico
„ 3,5 circa di acido canfanico
„ 37 di acido ossalico
„ 78 di acido $C_8H_{12}O_5$

e riferendo a 100 p. di acido canforico si ha:

Acido canforonico	0,318 %
„ canfanico	1,11
„ ossalico	11,7
„ $C_8H_{12}O_5$	24,8

La particolarità del mio modo di ossidazione sta nel fatto che io ottengo quantità considerevoli di acido ossalico e mi sia permesso fermare l'attenzione del lettore sopra questo punto.

Fin dal 1882 Tauber [1] notava che nell' ossidazione dell' acido canforico col permanganato potassico a caldo non si trovava fra i prodotti di ossidazione l'acido ossalico, e scriveva precisamente così “ *Von oxalsauren lassen sich merkwürdiger weise nicht einmal spuren nachweisen* „. Il Bamberger [2], che tentò quest' ossidazione pure a caldo, scrive: *che nel filtrato dall' ossido di manganese non si trova altro che acido canforico inalterato,* quindi secondo lui quel po' di acido canforico ossidato si è convertito in anidride carbonica. Alla stessa conclusione venne il Brühl [3]; egli scrive che nell' ossidazione a caldo non è stato possibile rintracciare altro

(1) Inaug. diss. Breslau 1882.
(2) Berl. ber. t. 28, p. 217.
(3) Berl. ber. t. 24, p. 3406.

composto eccetto *che acido canforico inalterato.* E pare anche che adoperando altri ossidanti, l'acido ossalico non si trovi fra i prodotti di ossidazione dell'acido canforico, perchè il Koenigs [1] avendo adoperato come ossidante il misto cromico, ottenne, oltre ad acido canforonico, acetico ed anidride carbonica, l' acido trimetilsuccinico e non parla affatto di produzione contemporanea di acido ossalico.

Si può supporre perciò che la formazione dell'acido ossalico stia in relazione colla formazione dell'acido $C_8H_{12}O_5$ non scoperto dagli altri chimici. Di più questa relazione è quantitativa, perchè se si calcola secondo l'equazione

$$C_{10}H_{16}O_4 + 6O = C_8H_{12}O_5 + C_2H_2O_4 + H_2O$$

la quantità percentuale di acido ossalico che corrisponde al 24,8 % di acido $C_8H_{12}O_5$ si trova appunto 11,8, mentre l'esperienza dà 11,7.

Per l'importanza del fatto ho ripetuto l'esperimento col seguente risultato :

Acido canforico sottoposto all'ossidazione	gr.	50
Acido canforico realmente ossidato	„	20
Ossalato di calcio C_2O_4Ca, H_2O ottenuto	„	2,24
Sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca$, 2 H_2O ottenuto	„	3,627

Si verificò la purezza dei due sali di calcio colla determinazione dell'acqua di cristallizzazione.

Gr. 2,24 di ossalato di calcio secco a 100° perdettero a 210° gr. 0,2765 di acqua.

Ossia in 100 p.:

	trovato	calc. p. C_2O_4Ca, H_2O
H_2O	12,34	12,32

Gr. 3,627 di sale $C_8H_{10}O_5Ca$, 2 H_2O perdettero a 160° gr. 0,510 di acqua.

[1] Berl. ber. t. 26, p. 2337.

	trovato	calcolato
H_2O %	14,06	13,74

Ora a gr. 3,627 di sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H_2O$ corrispondono teoricamente gr. 2,02 di C_2O_4Ca, H_2O, mentre il trovato è gr. 2,24.

Il dosamento dei due sali si fa nel modo seguente. Le acque alcaline provenienti dalla filtrazione e dal lavaggio dell' ossido di manganese si concentrano a piccolo volume; si decompongono con acido cloridrico in leggero eccesso e si lasciano in riposo per separare la maggior parte dell'acido canforico inalterato, che si deposita cristallizzato. Il filtrato acquoso viene estratto tre volte con cinque volumi di etere. La parte acquosa si satura con ammoniaca, indi filtrata se è il caso, poi di nuovo acidificata con acido acetico e precipitato l' ossalato con soluzione al 30 % di cloruro di calcio. A questo ossalato si aggiunge la piccola quantità proveniente dall'acido ossalico che è passato in soluzione nell'etere. Perciò il residuo sciropposo acido rimasto alla distillazione dell' etere viene neutralizzato esattamente con idrato potassico, indi addizionato di alcune goccie di soluzione al 30 % di cloruro di calcio, ed il piccolo precipitato formatosi si raccoglie sopra un filtro, si lava tre a quattro volte con poca acqua calda, indi si scioglie in acido cloridrico e la soluzione si alcalinizza prima con ammoniaca poi si acidifica con acido acetico e si raccoglie il precipitato. La soluzione primitiva dalla quale s'è separato questa piccola quantità di ossalato di calcio, unita alle acque di lavaggio si addiziona di un leggero eccesso di cloruro di calcio e si riscalda; dopo 24 ore si raccoglie cristallizzato il sale $C_8H_{10}O_5Ca$, $2 H_2O$, che si depura per cristallizzazione dall'acqua bollente, oppure ridisciogliendolo in acido acetico e saturando di nuovo colla quantità richiesta di carbonato sodico. Questo sale è tanto poco solubile nell'acqua fredda e l'acido libero viene estratto in modo così completo dalla soluzione acquosa, che le perdite sono insignificanti.

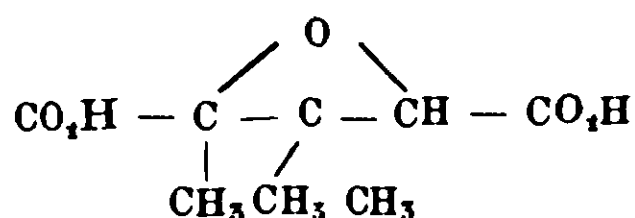
II. Acido metil-2-dimetil-3-ossi-2-4-pentandioico $C_8H_{12}O_5$ (1).

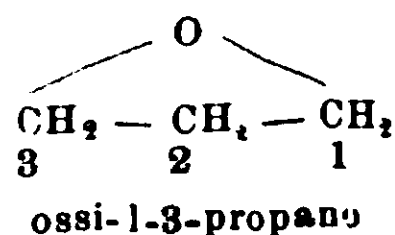
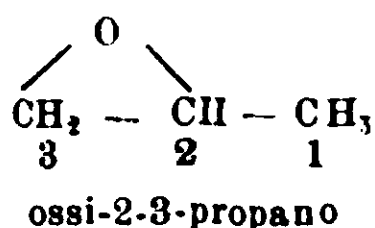
Il prodotto principale dell' ossidazione dell' acido canforico col permanganato potassico in soluzione alcalina alla temperatura ordinaria e l'acido $C_8H_{12}O_5$. Conviene perciò per stabilire la costituzione dell' acido canforico, indagare quella di questo prodotto di smembramento più semplice ed il primo passo da farsi era di ricercare un metodo relativamente semplice per estrarlo dal miscuglio complesso col quale si genera, o di provare se, variando le quantità di permanganato potassico e le condizioni di temperatura, si potesse aumentare la quantità del prodotto ed accelerarne la formazione.

Ho modificato l'estrazione del nuovo acido nel modo seguente:

Dopo aver eliminato, colla distillazione in corrente di vapor d'acqua, gli acidi volatili dalla miscela degli acidi sciropposi ottenuta mediante estrazione con etere, la soluzione acquosa degli acidi fissi si neutralizzò esattamente un idrato o carbonato sodico

(1) Come si vedrà in seguito l'acido $C_8H_{12}O_5$ è rappresentato dallo schema

```
           O
         /   \
CO2H — C — C — CH — CO2H
        |  /
      CH3 CH3 CH3
```

Ora nella riunione di Ginevra per le modificazioni alla nomenclatura dei composti organici non s'è tenuto conto dei composti contenenti ossigeno ad ossido alchilico, eccetto che per i lattoni; perciò propongo che l'ossigeno in questi composti venga indicato con -ossi- seguito dai numeri dei posti che occupano i due atomi di carbonio coi quali è collegato. Così ad esempio;

```
   O                          O
 /   \                  /           \
CH2 — CH — CH3        CH2 — CH2 — CH2
 3     2    1          3     2     1
ossi-2-3-propano      ossi-1-3-propano
```

e quindi l'acido $C_8H_{12}O_5$ sarà indicato col nome del titolo del capitolo II

ed alla soluzione diluita e riscaldata a 60–80^0 si aggiunse la quantità necessaria di soluzione di cloruro di calcio per precipitare l'acido ossalico, indi nella soluzione, filtrata dall'ossalato di calcio, si aggiunse un leggero eccesso di soluzione di cloruro di calcio. Riscaldando all'ebollizione per qualche tempo, incominciò il deposito del sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca$, $2 H_2O$ che si completò col raffreddamento della massa. Il sale di calcio così ottenuto non è puro, ma è accompagnato da piccole quantità di trimetilsuccinato e di miscele di sali calcari di acidi sciropposi, che hanno una composizione molto vicina a quella dei sali di calcio dell'acido ossicanforico. Per depurarlo, evitando l'impiego di grandi quantità di acqua nelle cristallizzazioni, si scioglie il sale di calcio greggio nella quantità strettamente necessaria di acido cloridrico diluito, indi si riprecipita neutralizzando la soluzione calda con idrato o carbonato sodico. Ripetendo un paio di volte quest'operazione lo si ottiene perfettamente puro, ed il miglior dato per constatare la sua purezza è la quantità di acqua di cristallizzazione, che dev'essere 13,74 $^0/_0$ corrispondente cioè a 2 molecole.

Le acque madri risultanti dal trattamento suindicato contengono una certa quantità di trimetilsuccinato di calcio, dal quale si può estrarre l'acido trimetilsuccinico nel modo seguente. Si concentrano, si decompongono con lieve eccesso di acido cloridrico e si estraggono con etere. L'estratto etereo sciropposo viene sciolto in egual volume di acqua bollente ed abbandonato a lento raffreddamento Dopo qualche tempo comincia a depositarsi dei cristalli ben formati, prismatici, di acido trimetilsuccinico. Nelle acque madri rimane una certa quantità dell'acido $C_8H_{12}O_5$ che si può avere puro mediante il sale di calcio.

L'acido trimetilsuccinico così separato fonde a 140^0 [1] e dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2611 sostanza secca nel vuoto sull'acido solforico dettero gr. 0,503 CO_2 e gr. 0,1785 H_2O.

Ossia in 100 p.:

	trovato	calc. $C_7H_{12}O_4$
C	52,50	52,50
H	7,55	7,50

[1] Liebig's. Ann., 292, p. 118.

Sale di calcio $C_7H_{10}O_4Ca \cdot 3 H_2O$. Si ottenne per doppia decomposizione fra la soluzione del sale di sodio e la soluzione al 15 % di cloruro di calcio. Si deposita con leggero riscaldamento sotto forma di laminette bianche splendenti, untuose al tatto, pochissimo solubile nell' acqua fredda e poco nell' acqua bollente. All' analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,3703 sale secco all'aria perdettero a 160° gr. 0,0785 d'acqua e dettero gr. 0,082 di CaO.

	trovato	calc. p. $C_7H_{10}O_4Ca, 3 H_2O$
H_2O	21,19	21,42
Ca	20,07	20,20.

Anche Bredt ottenne più tardi gli stessi risultati (¹).

Per riconferma se ne preparò l'anidride col cloruro di acetile ed in seguito si trasformò coll'anilina nell'anilo acido, il quale cristallizza in laminette che fondono a 134°-135° (²).

La quantità di acido trimetilsuccinico che si ottiene è piccola; da 3 kg. di acido canforico se ne ottenne circa 15 grammi

---

Le esperienze fatte variando nell'ossidazione la quantità di permanganato dettero i seguenti risultati:

Temperatura	20°-27°
Acido canforico	gr. 50
Permanganato potassico	„ 220 (³) corrispon-

denti a 12 at. di ossigeno

L'ossidazione durò dal 14 agosto al 13 novembre cioè tre mesi.

Acido canforico inalterato gr. 6,65
Sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca$ secco e greggio gr. 14,125
corrispondenti a gr. 11,75 di acido $C_8H_{12}O_5$ greggio.

(¹) Loco cit.

(²) Liebig. s. Ann. t. 285, p. 229.

(³) Ometto per brevità le quantità di carbonato sodico, idrato sodico ed acqua perchè sono quelle già indicate avanti.

Rendita 27,1 % dell'acido canforico che ha subito l'ossidazione. Però l'acido $C_8H_{12}O_5$ è di difficile depurazione da una piccola quantità di acido sciropposo.

Temperatura	20°-27°
Acido canforico	gr. 50
Permanganato potassieo	„ 74 corrispondenti a

4 at. di ossigeno.

L'ossidazione durò circa 15 giorni.

Acido canforico inalterato gr. 31
Sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$ gr. 4,74 corrispondenti a gr. 3,4 di acido $C_8H_{12}O_5$.

Rendita 17,9 % dell'acido canforico che ha subito l'ossidazione In queste condizioni l'acido $C_8H_{12}O_5$ si ottiene subito puro.

Le variazioni di temperatura dettero i seguenti risultati:

Temperatura non superiore a + 15°: oscillante fra + 6° e + 12°

Acido canforico	gr. 50
Permanganato potassico	„ 110

L'ossidazione durò dal 21 gennajo al 29 marzo, cioè due mesi.

Acido canforico inalterato gr. 25
Sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$ gr. 3,57 corrispondenti a gr. 2,56 di acido $C_8H_{12}O_5$.

Rendita 10,2 % dell'acido canforico ossidato.

Alla temperatura di 50°-60° l'ossidazione procede più rapidamente.

Gr. 10 di acido canforico richiesero solo 32 ore per consumare gr. 22 (corrispondenti a 6 at. di ossigeno) di permanganato potassico, ma non si ottenne traccie dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

Da questi diversi saggi risulta che la temperatura più conveniente è quella media dell'estate, 20°-27° e la quantità di permanganato è quella corrispondente a 6 at. di ossigeno, quantunque adoperandone una quantità doppia la rendita in acido $C_8H_{12}O_5$ effettivamente aumenti, pure la difficile depurazione di esso non rende pratica questa modificazione.

Nel corso del lavoro ho ossidato parecchi chilogrammi di acido canforico e sceglievo appunto la stagione estiva e precisamente il mese di agosto, nel quale la temperatura massima e minima presentano a Roma una minore differenza e mi attenni sempre alle seguenti quantità dei reagenti :

Acido canforico	gr.	50
Carbonato sodico cristal.	„	72
Permanganato potassico	„	110
Liscivia di soda al 50 %	$cm.^3$	10
Acqua	kg.	5

Nelle diverse preparazioni ho ottenuto una rendita in ac. $C_8H_{12}O_5$ oscillante fra il 22 e 28 % dell'acido canforico subente l'azione ossidante.

Dal sale di calcio, depurato nel modo indicato, che contenga il 13,74 % di acqua di cristallizzazione si ottiene, decomponendolo coll'acido cloridrico ed estraendolo due volte con doppio volume di etere, l'acido $C_8H_{12}O_5$, che riscaldato a bagno maria per scacciare completamente l'etere, indi mantenuto nel vuoto sull'acido solforico, a poco a poco si rappiglia in una massa solida cristallina difficilmente polverizzabile. Riscaldato in tubicino di vetro comincia a contrarsi a 109° e fonde completamente a 120°-121° in un liquido vischioso e tale rimane col raffreddamento.

Analisi, oltre quelle già riferite, fatte su campioni di diverse preparazioni dettero i seguenti risultati :

	trovato				calc. p. $C_8H_{12}O_5$
C	51,05	51,03	51,18	51,06	51,06
H	6,59	6,90	6,66	6,73	6,38.

La determinazione del peso molecolare fatta col metodo ebulliscopico, servendosi dell'alcool come solvente, dette il seguente risultato:

	concentrazione	inn. term.	Peso molecolare trovato	calcol.
I.	2,655	0°,175	174	188
II.	4,943	0°,330	172	
III.	9,941	0°,635	180	

La soluzione acquosa al 10 % esaminata in un tubo di 2 dcm. di lunghezza non devia il piano di polarizzazione della luce; è quindi otticamente inattivo, mentre l'acido canforico adoperato per la sua preparazione aveva un potere rotatorio alla temp. di 17° e sciolto nell'alcool assoluto di

$$[\alpha]_D = + 47^{0},1.$$

È un acido bibasico come lo dimostra il seguente saggio alcalimetrico.

Gr. 1,0154 di acido secco richiesero per la neutralizzazione cm.³ 10,7 di soluzione normale di NaOH, mentre per due mol. di NaOH la teoria ne richiede cm³ 10,8. Nel saggio servì come indice la fenolftaleina. Anche il Tiemann [1], che ripetè le mio esperienze confermò pienamente la bibasicità dell'acido col saggio alcalimetrico, col sale neutro ed acido di ammonio e col sale d'argento.

Non contiene doppi legami, perchè non assorbe gli alogeni ed Il modo stesso di sua formazione lo esclude.

Sale sodico $C_8H_{10}O_5Na_2$. Cristallizza in aghi fini raggruppati a mammelloni; solubilissimo nell'acqua.

(1) Berl. ber. t. 28, p. 2159.

Gr. 0,3778 sostanza disseccata sull' acido solforico non perdettero di peso a 180° e dettero gr. 0,234 Na_2SO_4,

	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_5Na_2$
Na	19,95	19,85.

Sale baritico $C_8H_{10}O_5Ba, H_2O$. Cristallizza in piccole laminette bianche splendenti, pochissimo solubile nell'acqua fredda ed anche poco nell'acqua bollente.

Gr. 0,2852 sale secco nell'acido solforico perdettero a 150°-60° gr. 0,0152 H_2O e dettero gr. 0,195 $BaSO_4$.

	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_5Ba, H_2O$
H_2O	5,32	5,27
Ba	42,44	42,41

Etere dimetilico $C_8H_{10}O_5(CH_3)^2$. L'eterificazione di quest'acido presenta un interesse speciale perchè, derivando dall'acido canforico, si poteva supporre che presentasse gli stessi fenomeni presentati da quest'ultimo, cioè la formazione di un etere acido, che poteva esistere in due modificazioni isomeriche. Il comportamento di quest'acido è del tutto differente; si forma esclusivamente, in quantità limitata, l'etere neutro.

Gr. 30 di acido vennero sciolti in gr. 36 di alcool metilico; nella soluzione si fece gorgogliare fino a saturazione una corrente di gas acido cloridrico secco, senza impedire il riscaldamento prodotto dalla reazione e si lasciò raffreddare la massa in corrente dello stesso. Si abbandonò per 48 ore alla temperatura ordinaria, indi si distillò l'alcool a bagno maria ed il residuo ripreso con acqua, si estrasse con etere. La soluzione eterea venne ripetutamente lavata con carbonato sodico e soluzione diluita di idrato sodico, indi con acqua ed infine, disseccata con cloruro di calcio fuso, si distillò l'etere. Il residuo rimasto pesava gr. 19 e sottoposto alla distillazione nel vuoto, distillò alla pressione di 27 mm. di mercurio alla temperatura di 162°-163°.

L'analisi del distillato dette il seguente risultato.

Gr. 0,2165 sostanza dettero gr. 0,4399 CO_2 e gr. 0,1491 H_2O.

In 100 p.:

	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_5(CH_3)^2$
C	55,41	55,55
H	7,64	7,40

È quindi l'etere dimetilico e la quantità formatasene dimostra che solo il 55,2 % dell'acido impiegato è stato eterificato.

Questo etere metilico è un liquido incoloro di odore resinoso aggradevole, di sapore pungente, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. Bolle indecomposto alla pressione di 20 mm. alla temperatura corretta di 164°-165°. La sua densità a 15° riferita all'acqua a 15° è 1,145. È otticamente inattivo: l'esperienza si fece sull'etere stesso in un tubo di 1 dcm.; raffreddato a —10° diventa vischioso, ma non si solidifica.

Le acque sodiche provenienti dalla lavatura dell'etere vennero lavorate per riconoscere la presenza di un etere monometilico, perciò estratto l'acido libero e salificato con idrato di calcio, venne operato un frazionamento sul sale di calcio.

Le prime porzioni dettero all'analisi:

H_2O %	13,73	Ca	17,70

Le porzioni intermedie

H_2O %	13,75	Ca	17,74

Le ultime porzioni

H_2O %	13,79	Ca	17,71

Tutte le frazioni sono costituite dal sale $C_8H_{10}O_5Ca, 2\ H_2O$ che richiede appunto

H_2O %	13,74	Ca	17,69

Etere dietilico $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)^2$. Venne ottenuto nello stesso modo dell'etere metilico, soltanto si lasciò reagire per 8 giorni alla temperatura ordinaria la soluzione alcoolica satura di acido cloridrico. In queste condizioni si trasformò in etere dietilico il 61 % dell'acido adoperato.

L'analisi del prodotto depurato dette il seguente risultato:

Gr. 0,2968 sostanza dettero gr. 0,639 CO_2 e gr. 2197 H_2O.

Ossia in 100 p.:

	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)^2$
C	58.72	59,01
H	8,22	8,19

È un liquido incoloro, di odore aggradevole resinoso, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. Bolle alla pressione di 70 mm. di mercurio alla temp. di 189°-90°; a 20 mm. a 175°-176°. La sua densità a 15° riferita all'acqua a 15° e 1,0781. È otticamente inattivo, la misura venne fatta come per l'etere metilico; raffreddato a — 12° s'inspessisce, ma non si solidifica.

Anche nella preparazione di quest'etere non si potè riscontrare la formazione di un etere acido.

Se questi eteri vengono saponificati colla quantità richiesta di alcoolato sodico per formare il sale monosodico dell'acido etere, questo non si forma, ma si produce subito il sale bisodico dell'acido $C_8H_{12}O_5$ e rimane la metà dell'etere neutro indecomposta.

III. Scissione dell'acido $C_8H_{12}O_5$ nei suoi antipodi ottici.

Un problema, la cui soluzione è d'interesse capitale per discutere la costituzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$ ed i suoi rapporti coll'acido canforico, è di stabilire se l'inattività ottica dell'acido in questione è dovuta alla formazione contemporanea dei due antipodi. Bisogna quindi provare coll'esperienza se l'acido inattivo è un racemo scindibile nei due attivi. Ho tentato dapprima di ottenere un antipodo collo sviluppo del *Penicillium glaucum*, ma inutilmente perchè questa muffa non si sviluppa bene, tanto in soluzione al 4 o 5 %, come in soluzioni al 2-3 ‰. Ho cercato perciò di scinderlo coi sali degli alcaloidi e sono riuscito ad avere un acido destrogiro ed un altro sinistrogiro, benchè non completamente libero del destrogiro, mediante il sale di chinina.

Gr. 34,8 di acido $C_8H_{12}O_5$ si sciolsero in 25 cm.^{3} di acqua calda e la soluzione si saturò con gr. 70 di chinina sciolta in 225 gr. di alcool a 99 % ed il tutto, per avere una soluzione completa a

caldo, si addizionò di 50 cm.^{3} di acqua. Col raffreddamento si ottenne una massa cristallina bianca formata da piccoli prismetti aggruppati. La quantità di cristalli depositati pesava, seccata nella stufa ad acqua gr. 66. La sostanza fonde decomponendosi a 202°-204°.

Questi cristalli si ricristallizzarono 8 volte dall' alcool a 80 % bollente fino ad averne gr. 45. Da gr. 34,8 di acido si devono ottenere gr. 95 di sale di chinina.

Il punto di fusione dell' ultima porzione si era un po' elevato; fondeva a 205°-206° con decomposizione.

L'analisi dette il seguente risultato:

	trovato	calc. p. $C_8H_{12}O_5$, $C_{20}H_{24}N_2O_2$
C	65,66	65,62
H	6,95	7,03
N	5,26	5,44

Si decompose il sale di chinina con un leggero eccesso di idrato potassico e dalla soluzione del sale potassico, filtrata dalla chinina, decomposta con acido cloridrico in leggero eccesso, si ebbe, per estrazione con etere, l'acido $C_8H_{12}O_5$ libero, il quale dette all'analisi il seguente risultato:

	trovato	calc. p. $C_8H_{12}O_5$
C	50,78	51,06
H	6,36	6,38

Quest'acido è destrogiro. Infatti la soluzione acquosa al 13,116 % in tubo lungo 50 cm. devia a destra di 3°,6 e quindi

$$[\alpha]_D = + 5°,48.$$

Le prime acque madri alcooliche si distillarono a metà volume e dopo un riposo di due settimane alla temperatura dell'ambiente non si depositò più sostanza cristallina. Si decompose la soluzione con idrato potassico in leggero eccesso. Si eliminò l'alcool a bagno maria ed il residuo si lavò con acqua. La soluzione acquosa concentrata e decomposta con acido cloridrico in eccesso ed estratta con etere, dette l'acido $C_8H_{12}O_5$ libero, che essendo un po' colorato

si depurò convertendolo nel sale di calcio e rimettendolo in libertà da questo coll' acido cloridrico. Non si riuscì ad averlo perfettamente scolorito ; la soluzione era leggermente colorata in giallognolo.

L'analisi di quest'acido dette il seguente risultato :

	trovato	calc. p. $C_8H_{12}O_5$
C	50,80	51,06
H	6,34	6,38

Quest'acido è sinistrogiro. Infatti la soluzione acquosa all'11,9334 °/₀ in tubo lungo cm. 50 devia a sinistra di 2° e quindi

$$[\alpha]_D = -3^0,35.$$

La quantità scarsa del materiale, molto costoso e di difficile preparazione, m'impedì di operare un'ulteriore depurazione per avere l'antipodo sinistrogiro deviante dello stesso angolo del destrogiro, tanto più che per le deduzioni che farò nella 2ª parte di questa memoria è sufficiente di aver dimostrato la scissione qualitativamente.

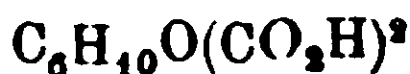
Il punto di fusione dei due acidi è pressapoco lo stesso. La determinazione fatta comparativamente con termometro di Anschutz dette :

per l'acido destrogiro	119°
per l'acido sinistrogiro	117°-119°

L'acido destrogiro cristallizza più facilmente dell'acido sinistrogiro, poichè quest'ultimo si conserva sciropposo per parecchi giorni ed alla fine si rappiglia in massa cristallina.

IV. Aggruppamento degli atomi di carbonio dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

Si è stabilito più sopra che l'acido $C_8H_{12}O_5$ è un acido bibasico, quindi la formola bruta può trasformarsi in

$$C_6H_{10}O(CO_2H)^2$$

che indica questo fatto. La questione che subito si presenta da risolvere è di decifrare il modo di collegamento dei sei atomi di carbonio ed il loro rapporto colle due catene carbossiliche. Perciò ho studiato l'

Azione dell'acido jodidrico sull'acido $C_8H_{12}O_5$.

Gr. 25 acido $C_8H_{12}O_5$ vennero addizionati di gr. 66 di acido jodidrico bollente a 127° e di gr. 3,58 di fosforo rosso, indi si fece bollire la miscela in apparecchio a ricadere per 18 ore. Dopo raffreddamento si filtrò il liquido e si diluì con 2 a 3 volumi di acqua, si agitò ripetutamente con etere e la soluzione eterea si decolorò con soluzione di anidride solforosa. Si distillò in seguito l'etere ed il residuo oleoso si rapprese tosto in massa cristallina. Esso pesava gr. 24. Si sciolse in acqua calda; col raffreddamento della soluzione filtrata dà un po' di solfo, si depose una sostanza cristallina, che asciugata fra carta e disseccata sull'acido solforico pesava gr. 3,5. Questa sostanza è un acido lattonico che verrà studiato in seguito. Le acque madri vennero salificate esattamente con idrato sodico, indi fatta bollire la soluzione con un leggero eccesso di soluzione al 30 % di cloruro di calcio. Coll'ebollizione si depositò un sale di calcio cristallino, che venne raccolto su filtro a caldo, asciugato fra carta e disseccato in essiccatore ad acido solforico. Per depurare questo nuovo sale si sciolse nuovamente in acqua fredda e si riprecipitò coll'ebollizione. Il sale così depurato pesava gr. 17 ed all'analisi dette il seguente risultato:

I. Gr. 0,3547 sale secco all'aria perdettero a 180°-200° gr. 0,0532 di acqua e gr. 0,2628 di sale secco a 200° dettero gr. 0,1677 di $CaSO_4$.

II. Gr. 0,2695 sale secco all'aria perdettero a 180°-200° gr. 0,0487 H_2O e dettero gr. 0,141 $CaSO_4$.

III. Gr. 0,2955 sale secco all'aria perdettero a 180°-200° gr. 0,0518 H_2O e dettero gr. 0,065 CaO.

Ossia in 100 p.:

	trovato			calcolato p. $C_8H_{12}O_4Ca$, 2 ½ H_2O
	I.	II.	III.	
H_2O	16,83	18,07	17,52	17,50
Ca	18,76	18,78	19,04	18,86

Nella riduzione con acido jodidrico si ottiene quindi l' acido $C_8H_{14}O_4$ secondo l'equazione

$$C_8H_{12}O_5 + 4\ HI = C_8H_{14}O_4 + H_2O + 4\ I$$

Il sale di calcio cristallizza in piccole tavole microscopiche, dure, discretamente solubili nell'acqua fredda, quasi insolubili nell'acqua calda. Conservato in essiccatore ad acido solforico perde lentamente l'acqua di cristallizzazione.

Acido $C_8H_{14}O_4$ *metil-2-dimetil-3-pentandioico o α-ββ-trimetilglutarico.*

Si decompone il sale di calcio con un leggero eccesso di acido cloridrico e si riscalda la massa a bagno maria sino a soluzione completa. Col raffreddamento cristallizza la maggior parte dell'acido; oppure si può estrarre con etere, distillare il solvente e ripigliare il residuo con acqua calda. L'analisi dette il seguente risultato :

I. Gr. 0,2785 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico dettero gr. 0,5485 CO_2 e gr. 0;2048 H_2O.

II. Gr. 0,2357 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico dettero gr. 0,473 CO_2 e gr. 0.1776 H_8O.

III. Gr. 0,3579 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico dettero gr. 0,719 C_2O e gr. 0,2649 H_2O.

IV. Gr. 0,2424 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico dettero gr. 0,4884 C_8O e gr. 0,1838 H_2O.

V. Gr. 0,2047 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico dettero gr. 0,4132 C_2O e gr. 0,1547 H_2O.

In 100 p.:

	trovato					calcolato p. $C_8H_{14}O_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	54,95	54,73	54,76	54,95	55,05	55,17
H	8,30	8,37	8,21	8,41	8,34	8,04

Quest' acido, che come vedremo in seguito è un acido trimetilglutarico, cristallizza dall' acqua a 80° in bei cristalli prismatici,

bianchi, duri; se la soluzione acquosa è riscaldata all'ebollizione, l'acido si deposita dapprima oleoso e poi col raffreddamento si rappiglia in una massa solida cristallina. È molto solubile nell'alcool concentrato anche a freddo, poco solubile nel benzolo freddo, solubile a caldo, solubile nell'etere acetico freddo, molto solubile nel caldo, insolubile nel solfuro di carbonio e negli eteri di petrolio (50°-60°). È otticamente inattivo, come risulta da determinazioni fatte su soluzioni acquose contenenti il 5 e 10 % di acido. Fonde alla temperatura di 88°-89°, col raffreddamento si mantiene per molto tempo liquido; solidificato rifonde a 86°-87°.

La determinazione della conducibilità elettrica fatta dal dott. Montemartini dette il seguente risultato per la costante di dissociazione:

V	μ_v	100 m.	100 k.
32	23,35	6,65	0,0148
64	32,36	9.22	0,0146
128	44,45	12,66	0,0143
256	60,93	17,36	0,0142
512	82,20	23,42	0,0140
1024	109,62	31,23	0,0138

$$\mu_\infty \; 351$$

$$K = 0{,}0143.$$

Il seguente saggio alcalimetrico dimostra la bibasicità dell'acido.

Gr. 0,325 di acido richiesero per la saturazione cm.³ 40 soluzione N/10 NaOH.

Teoria cm.³ 40,2.

Sale di argento $C_8H_{12}O_4Ag_2$. È un precipitato bianco cristallino che si ottiene per doppia decomposizione fra il sale sodico e nitrato d'argento.

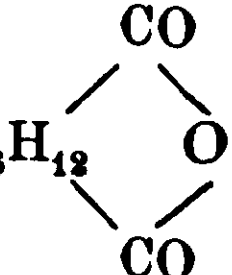
È quasi insolubile nell'acqua fredda e pochissimo nella bollente, dalla quale cristallizza in fini aghi, che alla luce anneriscono.

Gr. 0,212 sale secco a 100° dettero gr. 0,1174 di argento.

	trovato	calc. p. $C_8H_{12}O_4Ag_2$
Ag	55,37	55,67

Sale di piombo $C_8H_{12}O_4Pb$. È un precipitato bianco pesante che si ottiene per doppia decomposizione fra la soluzione fredda del sale di calcio e nitrato di piombo. È quasi insolubile nell'acqua fredda e pochissimo solubile nell'acqua bollente, dalla quale si deposita pure sotto forma di polvere bianca. Non contiene acqua di cristallizzazione perchè il sale asciugato all'aria non perdette di peso se disseccato a 190°.

Gr. 0,2762 sale disseccato a 190° dettero gr. 0,2219 di $PbSO_4$.

	trovato	calc. p. $C_8H_{12}O_4Pb$
Pb	54,88	54,61

Etere etilico $C_8H_{12}O_4(C_2H_5)^2$. Se si satura con gas acido cloridrico una soluzione alcoolica di acido e si lascia la miscela alla temperatura dell'ambiente per 48 ore, si ottiene l'eterificazione di 38 % dell'acido impiegato. Il meglio è di riscaldare con joduro d'etile il sale di argento.

È un liquido scolorito di odore aromatico che distilla a 247°-249° alla pressione ordinaria senza decomporsi.

Gr. 0,190 sostanza dettero gr. 0,4333 CO_2 e gr. 0,1651 H_2O.

In 100 p.:

	trovato	calc. p. $C_{12}H_{22}O_4$
C	62,20	62,40
H	9,65	9,56

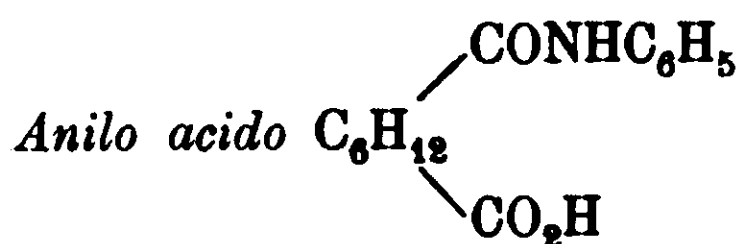
Anidride $C_6H_{12}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$. Si preparò l'anidride riscaldando in apparecchio a ricadere l'acido con egual peso di cloruro di acetile o di anidride acetica, indi eliminando colla distillazione l'eccesso di reagente. Il residuo, cristallizzato dalla ligroina bollente, si depo-

sita in minuti prismetti che fondono a 81°. Trattata con acqua si scioglie lentamente e ridà l'acido primitivo fusibile a 89°.

All'analisi dette il seguente risultato:

I. Gr. 0,2731 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero gr. 0,6148 CO_2 e gr. 0,1915 H_2O.

II. Gr. 0,1971 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero gr. 0,4433 CO_2 e gr. 0,136 H_2O.

	trovato		calc. p. $C_8H_{12}O_3$
	I.	II.	
C	61,40	61,38	61,53
H	7,79	7,66	7,60

Anilo acido $C_6H_{12}\begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CO_2H \end{cases}$. Si scioglie l'anidride in benzina e si fa bollire per qualche minuto con un leggero eoeesso di anilina; col raffreddamento la massa si rappiglia in un magma cristallino. Si filtra e si ricristallizza dall'alcool diluito bollente. Cristallizza in bei cristalli lamellari, splendenti, insolubili nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere e nei carbonati alcalini. Fonde a 150°-151°.

Gr. 0,1971 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero cm.^{3} 10,2 azoto a 20° e 757,5 mm. di pressione.

	trovato	calc. p. $C_{14}H_{19}NO_3$
N	5,91	5,62

Ossidazione dell'acido $C_8H_{14}O_4$.

La composizione di quest'acido m'aveva fatto supporre dapprima d'avere fra le mani un acido dimetiladipico, ma la facilità colla quale dà anidride mi fece abbandonare tosto questa supposizione e ritenere che esso appartenga alla serie succinica o glutarica. Per risolvere la quistione lo sottoposi all'ossidazione nella speranza di ottenere prodotti di scissione che mi permettessero di concretare le mie idee sulla sua costituzione.

L'acido nitrico diluito e l'acido nitrico psp. 1,4 , anche a caldo

intaccano pochissimo l'acido $C_8H_{14}O_4$; come pure il permanganato potassico in soluzione acida. In quest' ultimo caso si forma acido ossalico, ma la maggior parte dell'acido rimane inalterato.

Ho studiato con ogni cura l' ossidazione col permanganato potassico in soluzione alcalina ed a freddo, perchè, come si vedrà nelle conclusioni, il Bouveault [1] ammise che la formazione dell' acido $C_8H_{12}O_5$ avvenisse per ossidazione dell' acido $C_8H_{14}O_4$. Esporrò quindi dettagliatamente le esperienze instituite ed i risultati ottenuti.

Gr. 6,3 di acido $C_8H_{14}O_4$ vennero saturati esattamente con carbonato sodico, la soluzione diluita a 630 cm.^{3}, addizionata di gr. 8 di permanganato potassico (quantità corrispondente a 2 at. di ossigeno) e resa alcalina con 5 cm.^{3} di soluzione d' idrato potassico al 50 $^0/_0$. La miscela si mise a reagire alla temperatura dell'ambiente il 20 luglio; tre mesi dopo, il 20 ottobre, il liquido era colorato come in principio, e si notava solo un leggerissimo deposito di ossidi di manganese. Si riscaldò la massa per 5 ore a bagno maria in piena ebollizione ed il liquido rimase fortemente colorato. Si scolorò con anidride solforosa, si concentrò, e, dopo averlo acidificato con acido solforico, si estrasse ripetutamente con etere. L'acido estratto si rapprese in una massa cristallina e pesava gr. 6. Si neutralizzò con idrato sodico e si aggiunse alla soluzione un leggero eccesso di soluzione di cloruro di calcio al 30 $^0/_0$. Col riscaldamento si depositò la maggior parte del sale di calcio cristallino, che dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,3869 di sale secco all' aria perdettero a 160^0 gr. 0,069 di acqua e lasciarono alla calcinazione gr. 0,0847 di CaO.

In 100 p.:

	trovato	calc. p. $C_8H_{12}O_4Ca$, 2 $^1/_2$ H_2O
H_2O	17,83	17,50
Ca	19,03	18,86

La concentrazione delle acque madri mi dette un' altra piccola quantità di sale che all'analisi dette

H_2O $^0/_0$ 14,9 Ca $^0/_0$ 19,7

[1] Bul. Soc. chim. Paris, t. 17, serie 3^a, p. 990.

Questa porzione di sale conteneva con molta probabilità un po' di dimetilsuccinato di calcio, la cui composizione centesimale calcolata per la formola $C_6H_8O_4Ca, H_2O$ sarebbe:

H_2O %	8,9	Ca %	21,73

L'acido estratto dalla prima porzione di sale di calcio cristallizza dall'acqua in piccoli prismetti aggruppati, fonde ad 88°-89° ed ha tutti i caratteri dell'acido primitivo. Insisto, per la ragione sovraesposta sul fatto, che nell'ossidazione dell'acido $C_8H_{14}O_4$, nelle condizioni descritte, non si produce *assolutamente* nemmeno traccie dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

L'ossidante che mi diede migliori risultati fu il misto cromico, e l'ossidazione venne fatta in queste precise condizioni.

Gr. 6,2 di acido vennero addizionati di gr. 22 di dicromato potassico, gr. 30 acido solforico concentrato, di gr. 70-75 acqua, indi fatto bollire il tutto a ricadere per 18 ore. La quantità di ossidante adoperato è nel rapporto di 1 peso molecolare di acido per 6 atomi di ossigeno. La soluzione colorata in verde venne estratta sei volte con triplo volume di etere e distillato il solvente rimasero gr. 4,12 di un acido cristallino, che venne cristallizzato dapprima dall'etere acetico bollente, indi dall'acqua calda.

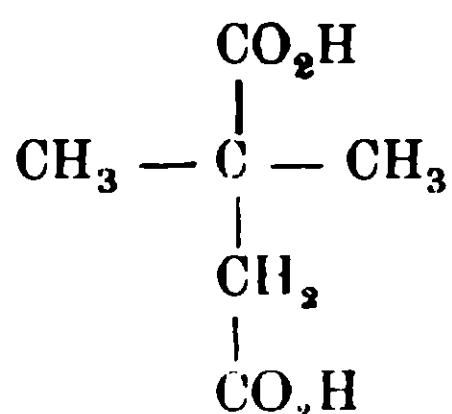
L'analisi dimostrò che esso ha la composizione espressa dalla formola $C_6H_{10}O_4$.

I. Gr. 0,2048 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico CO_2 gr. 0,3689 H_2O gr. 0,1333.

II. Gr. 0,2076 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico CO_2 gr. 0,3742 H_2O gr. 0,1313.

	trovato		calc. p. $C_6H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	49,12	49,13	49,31
H	7,22	6,93	6,85

Quest'acido cristallizza in piccoli cristalli ben definiti, solubili nell'acqua, specialmente a caldo, solubili nell'alcool; fonde a 140°-141°. Esso presenta le proprietà fisiche dell'acido dimetilsuccinico assimetrico

$$
\begin{array}{c}
CO_2H \\
| \\
CH_3 - C - CH_3 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CO_2H
\end{array}
$$

e per dimostrarlo ho pregato il prof. L. Brugnatelli di fare alcune determinazioni cristallografiche ed egli gentilmeute mi comunica i seguenti dati, di cui lo ringrazio sentitamente.

" I cristalli esaminati appartengono al sistema trichno e sono " identici a quelli descritti dal dott. Liweh coll' indicazione " As- " symetrische dimethylbernsteinsaure „ (1). Riferendosi alle co- " stanti date da questo autore, le forme da me osservate sono " [100] [001] [$\bar{1}$01] [01$\bar{1}$] [010],

" I cristalli sono sempre tabulari secondo [100] ed in ciò si sco- " stano da quelli studiati dal Liweh nei quali la [100] è pochis- " simo sviluppata.

" A motivo della piccolezza dei cristalli e della imperfezione " delle loro facce non fu possibile eseguire una misura completa. " 1 seguenti valori angolari però possono bastare a mettere fuori " di dubbio l'identità coll'acido misurato dal Liweh. „

		Liweh	
		mis.	calc.
(100) : (001)	77°,50′	77°,42′	*
(001) : ($\bar{1}$01)	29 ,58	30 ,0	*
($\bar{1}$00) : (01$\bar{1}$)	83 ,56	84 ,4	84°,12′
(010) : ($\bar{1}$01)	69 ,11	69 ,12	69 ,4

Per comprovare sempre più l'identità del mio acido col dimetil-succinico assimetrico, ne ho preparato il sale di calcio e l' anidride.

(1) L'acido dimetilsuccinico era stato ottenuto da Levy ed Engländer]Leibig. s. Ano., t. 242, p. 194) coll'ossidazione dell'essenza dol balsamo copaive o dimostrato essere appunto l'assimetrico.

Sale di calcio $C_6H_8O_4Ca, H_2O$. Si ottiene precipitando a caldo la soluzione di sale ammonico neutro con cloruro di calcio. Laminette microscopiche, pochissimo solubile nell'acqua anche a caldo. Contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione, come il corrispondente sale studiato dal Levy.

I. Gr. 0,3602 sale secco all'aria perdettero a 160° gr. 0,033 di acqua.

II. Gr. 0,3146 sale secco sull'acido solforico perdettero a 160° gr. 0,0271 H_2O dettero gr. 0,0867 di CaO.

In 100 p.:

	trovato		calc. p. $C_6H_8O_4Ca, H_2O$
	I.	II.	
H_2O	9,16	8,61	8,90
Ca		21,54	21,73

Anidride $C_6H_8O_3$. Si ottenne riscaldando all'ebollizione per 15 a 20 minuti 1 gr. di acido con 1 cm.^{3} di cloruro di acetile. Si scacciò l'eccesso di cloruro di acetile a bagno maria ed il residuo si disseccò sulla calce nel vuoto. La sostanza si rapprese in una massa cristallina. Il punto di fusione di questi cristalli era 29-30°, temperatura alla quale fonde l'anidride trimetilsuccinica dissimetrica.

Ho ricercato se in questa ossidazione si formasse acido ossalico, ma non ne ho potuto riscontrare traccie, perciò l'equazione che la rappresenta è la seguente:

$$C_8H_{14}O_4 + 6O = C_6H_{10}O_4 + 2CO_2 + H_2O.$$

Acido $C_8H_{12}O_4$*-3-dimetil-4-metilpentan 2-5-olidoico.*

La sostanza cristallina depositatasi dalla soluzione dalla quale s'è isolato l'acido $C_8H_{14}O_4$ e che pesava gr. 3,5 venne ricristallizzata dall'etere acetico. All'analisi dette i seguenti risultati:

I. Gr. 0,3194 sostanza secca nel vuoto dettero gr. 0,6496 CO_2 e gr. 0,2083 H_2O.

II. Gr. 0,2065 sostanza secca nel vuoto dettero gr. 0,422 CO_2 e gr. 0,1373 H_2O.

	trovato		calc. p. $C_8H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	55,46	55,69	55,81
H	7,23	7,38	6,97

Il seguente saggio alcalimetrico dimostra che il composto $C_8H_{12}O_4$ è un acido monobasico.

Gr. 0,200 sono saturati da cm.^{3} 11,6 di soluz. N/10 di KOH, mentre per un acido monobasico si calcola cm.^{3} 11,63.

Una nuova quantità di quest'acido si ricava dalle acque madri del sale di calcio dell'acido $C_8H_{14}O_4$, perciò basta concentrare queste acque, indi decomporle con acido cloridrico ed estrarle con etere. L'acido greggio si libera da una piccola quantità di acido $C_8H_{14}O_4$ mediante ripetute cristallizzazioni da una miscela di etere acetico ed eteri di petrolio (50°-60°).

Esso cristallizza in bei prismi appiattiti, trasparenti, solubili nell'acqua e nell'alcool specialmente a caldo, solubili nell'etere, quasi insolubili negli eteri di petrolio volatili. Fonde senza decomposizione a 165-166° (temp. corr.).

Le quantità rispettive dei due acidi $C_8H_{14}O_4$ e $C_8H_{12}O_4$ che si formano nella riduzione con acido jodidrico dell'acido $C_8H_{12}O_5$ sono press'a poco eguali.

Da 25 gr. di acido $C_8H_{12}O_5$ ottenni gr. 17 di sale di calcio cristallizzato corrispondenti a gr. 11,5 di acido $C_8H_{14}O_4$; le quantità di acido $C_8H_{12}O_4$ ottenuto di prima cristallizzazione ed estratto dalle acque madri del sale di calcio ammontano a gr. 10,5.

Sale di calcio $(C_8H_{11}O_4)^2Ca$, 2 H_2O. Si prepara saturando con carbonato di calcio la soluzione acquosa dell'acido. Concentrando la soluzione il sale cristallizza in begli aghi bianchi, discretamente solubili nell'acqua.

Gr. 0,3515 sale secco sull'acido solforico perdettero a 180° gr. 0,0302 H_2O e dettero gr. 0,0484 CaO.

	trovato	calc. $(C_8H_{11}O_4)^2Ca$, 2 H_2O
H_2O %	8,59	8,61
Ca	10,72	10,47.

Sale di bario $(C_8H_{11}O_4)^2Ba, 4 H_2O$. Si satura l'acido con leggero eccesso di idrato baritico, che si elimina a caldo con anidride carbonica. Cristallizza in fini aghi bianchi aggruppati come l'amianto, poco solubili nell' acqua fredda, solubili nell' acqua calda. Perde lentamente e completamente l'acqua di cristallizzazione quando si conservi in essiccatore ad acido solforico.

Gr. 0,364 sale asciugato all'aria perdettero a 160° gr. 0,0471 H_2O e dettero gr. 0,1542 $BaSO_4$.

	trovato	calc. $(C_8H_{11}O_4)^2Ba, 4 H_2O$
H_2O	12,93	13,06
Ba	28,58	28,60

Sale di piombo $(C_8H_{11}O_4)^2Pb, 2 H_2O$. Si tratta all' ebollizione la soluzione 1 = 10 del sale di calcio con soluzione concentrata di nitrato di piombo. Col raffreddamento si deposita una parte del sale di piombo cristallizzato. Concentrando le acque madri se ne ottiene una nuova porzione. Cristallizza in aghi prismatici trasparenti, solubili nell'acqua specialmente a caldo. Riscaldando il sale coll' acqua di cristallizzazione in tubicino di vetro fonde, sviluppando vapor d'acqua, a 130-136°; riscaldato invece anidro, dopo disseccamento alla stufa ad acqua, comincia a rammollirsi a 168° e fonde a 174°. Col raffreddamento rimane una massa vetrosa trasparente.

Gr. 0,3138 sale essiccato all'aria perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,02 di acqua e dettero gr. 0,1627 di $PbSO_4$.

	trovato	calc. p. $(C_8H_{11}O_4)^2Pb, 2H_2O$
H_2O	6,31	6,15
Pb	37,81	37,52

Sale di argento $C_8H_{11}O_4Ag$. Si ottiene saturando l'acido con ossido di argento. È un po' solubile nell' acqua fredda, più nella calda, dalla quale cristallizza in piccoli aghi raggruppati, bianchi, splendenti, stabili alla luce.

Gr. 0,214 sale secco a 100° dettero gr. 0,0826 di argento.

	trovato	calc. p. $C_8H_{11}O_4Ag$
Ag	38,58	38,71

L'acido $C_8H_{12}O_4$ è un acido lattonico e per dimostrarlo si prepararono i sali di argento e di bario dell'ossidicarboacido $C_8H_{14}O_5$ che dà all'idrolisi.

Sale di argento $C_8H_{12}O_5Ag_2$. Gr. 1 di acido lattonico $C_8H_{12}O_4$ si sciolse in poca acqua e si saturò esattamente con soluzione N/10 di KOH, indi si aggiunse egual volume della stessa soluzione alcalina, e si fece bollire a ricadere per qualche ora. Siccome la reazione si conservava alcalina, si aggiunse alcune goccie di soluzione diluitissima di acido nitrico fino a reazione neutra e la soluzione raffreddata si trattò con leggero eccesso di nitrato d'argento. Si ottenne un precipitato bianco cristallino, che raccolto sopra un filtro, venne lavato con acqua fredda indi asciugato e disseccato nel vuoto sull'acido solforico.

Gr. 0,5013 dettero gr. 0,2728 di argento.

	trovato	calc. p. $C_8H_{12}O_5Ag_2$
Ag	53,82	53,46

È quasi insolubile nell'acqua fredda; bollito con acqua si riduce argento metallico. Alla luce imbrunisce e si decompone diggià per semplice riscaldamento in stufa ad acqua.

Sale di bario $C_8H_{12}O_5Ba, 2H_2O$. Gr. 1 di acido lattonico si saturò esattamente con soluzione satura a freddo di idrato baritico, indi si aggiunse egual volume della stessa soluzione e si riscaldò all'ebollizione. Dopo 10 minuti si depositò un sale bianco cristallino che si filtrò rapidamente e si lavò con acqua calda; si asciugò fra carta e disseccato su mattonella porosa all'aria venne analizzato.

I. Gr. 0,2492 perdettero a 150° gr. 0,0251 H_2O e dettero gr. 0,1605 di $BaSO_4$.

II. Gr. 0,2884 perdettero a 150° a gr. 0,0288 H_2O e dettero gr. 0,2453 CO_2 gr. 0,156 $BaCO_3$ e gr. 0,0902 H_2O.

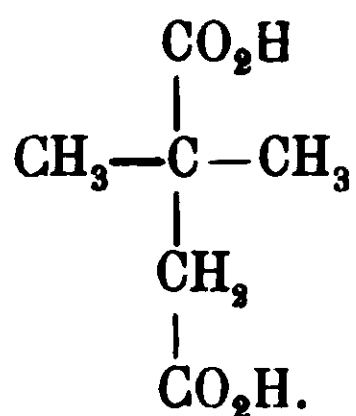
	trovato			calc. p. $C_8H_{12}O_5Ba, 2H_2O$	
	I.	II.			
H_2O	10,07	9,98		H_2O	9,97
Ba	42,11	41,75	sale secco	Ba	42,15
C		29,43		C	29,53
H		3,85		H	3,69.

È una polvere cristallina bianca quasi insolubile nell'acqua calda; riscaldato a + 200° si decompone. Decomposto con acido cloridrico anche adoperando la quantità strettamente richiesta ed agitando subito con etere, si ottiene l'acido lattonico e non l'ossidicarboacido corrispondente.

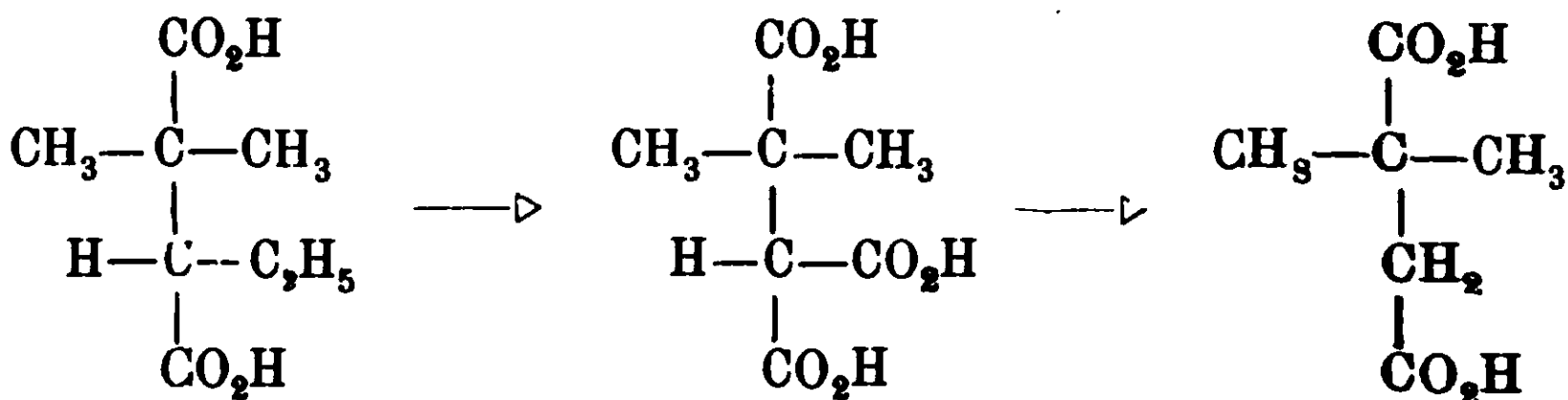
Il sale di bario venne riscaldato con acqua in tubo chiuso per alcune ore a + 200° nell'intento di ottenere il lattone corrispondente, ma non si ebbe il risultato desiderato; esso rimese indecomposto. Così pure il riscaldamento dell'acido con acido solforico (3 p. acido 1 acqua) dà luogo a formazione di piccole quantità di lattone con svolgimento di anidride carbonica, ma nello stesso tempo si svolge anidride solforosa e la massa si carbonizza.

Riepilogando i fatti suesposti se ne possono trarre le seguenti conclusioni:

L'acido $C_6H_{10}O_4$, prodotto di ossidazione dell'acido $C_8H_{14}O_4$, che alla sua volta è uno dei prodotti di riduzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$, è senza alcun dubbio, come lo dimostrano le determinazioni cristallografiche, le proprietà fisiche, il sale di calcio e l'anidride, l'acido dimetilsuccinico assimetrico, la di cui costituzione è rappresentata dello schema

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H. \end{array}$$

Ora quest'acido può soltanto derivare dai seguenti acidi $C_8H_{14}O_4$ isomeri:

a) Dall'acido dimetiletilsuccinico

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-C_2H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Ma l'acido dimetiletilsuccinico presenta caratteri fisici del tutto differenti da quelli del mio acido $C_8H_{14}O_4$. Esso fonde a 139° e dà un'anidride liquida, mentre il mio fonde a 88-89° e dà un'anidride cristallizzata fusibile a 81°. Per escludere che potesse essere lo stereoisomero, sinora sconosciuto, ho determinato accuratamente il punto di fusione del mio acido ripristinato dall'anidride e sempre l'ho trovato a 88°; inoltre ho riscaldato per 5 ore a 180° l'acido in questione con un grande eccesso di acido jodidrico bollente a 127° ed ho riottenuto, tranne piccole quantità di sostanza decomposta, l'acido inalterato con tutte le sue proprietà primitive.

b) Da acidi trimetilglutarici e sono possibili i seguenti casi:

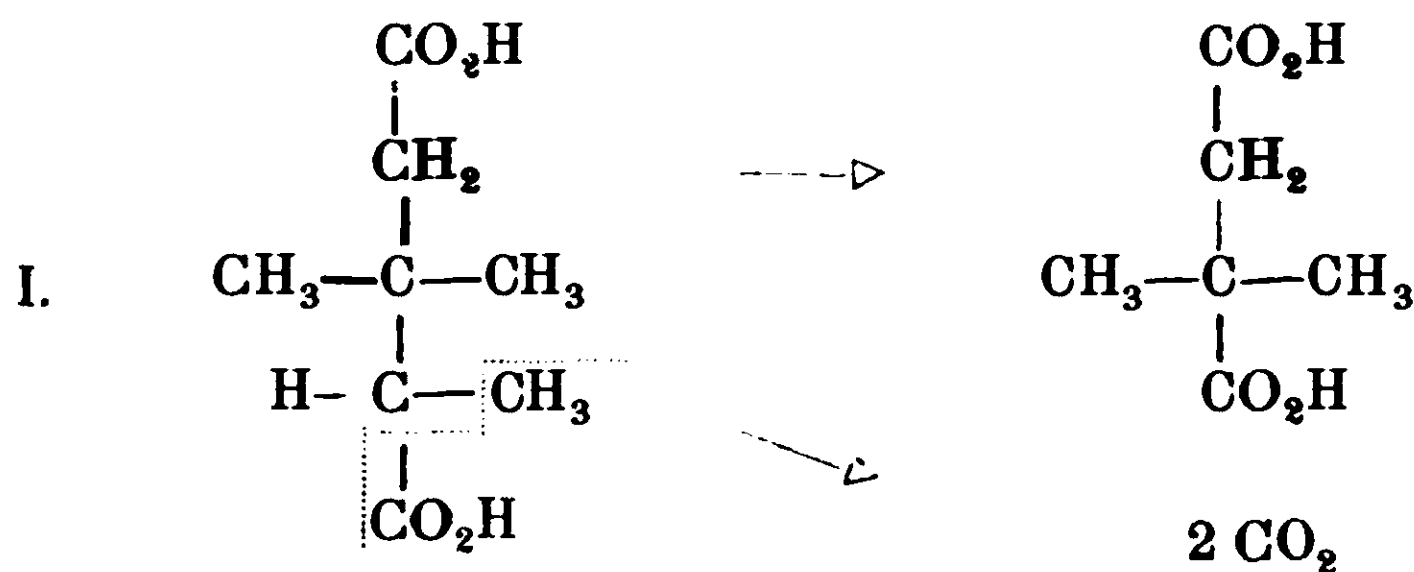
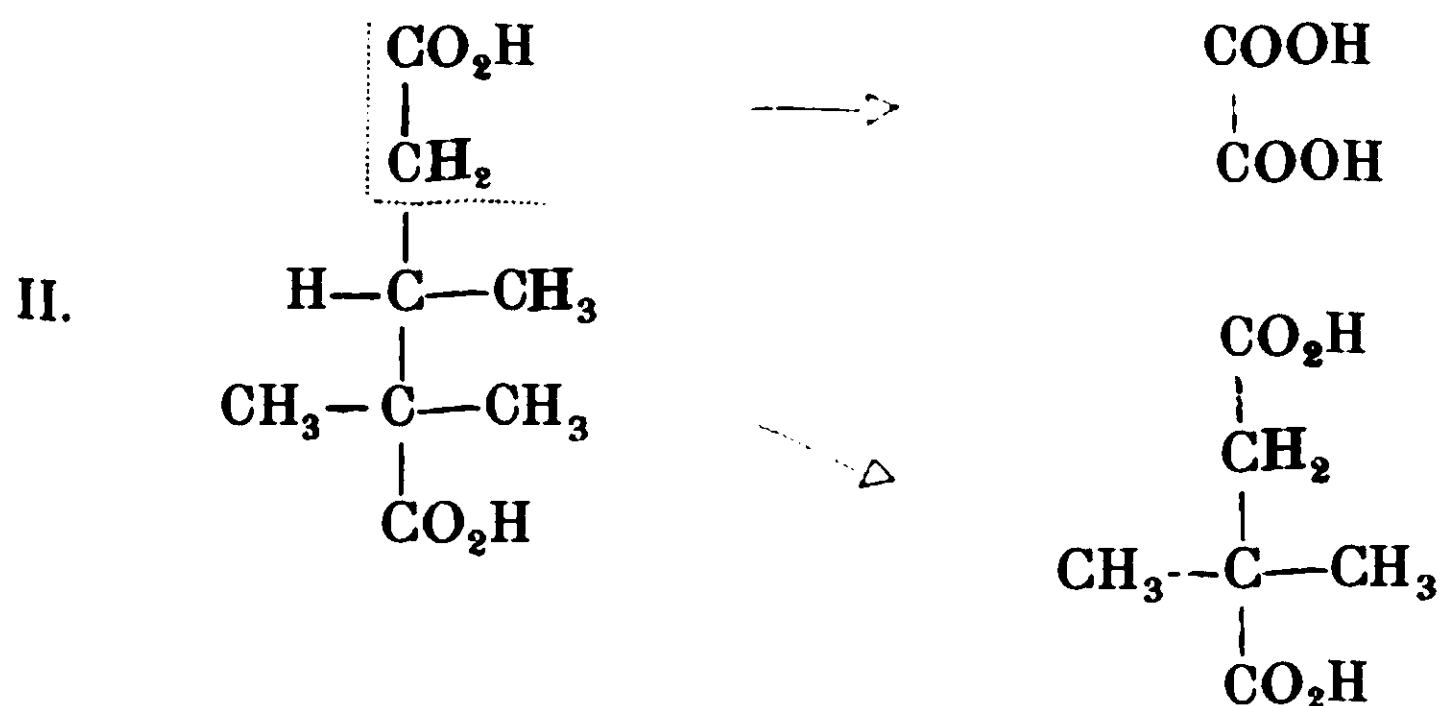
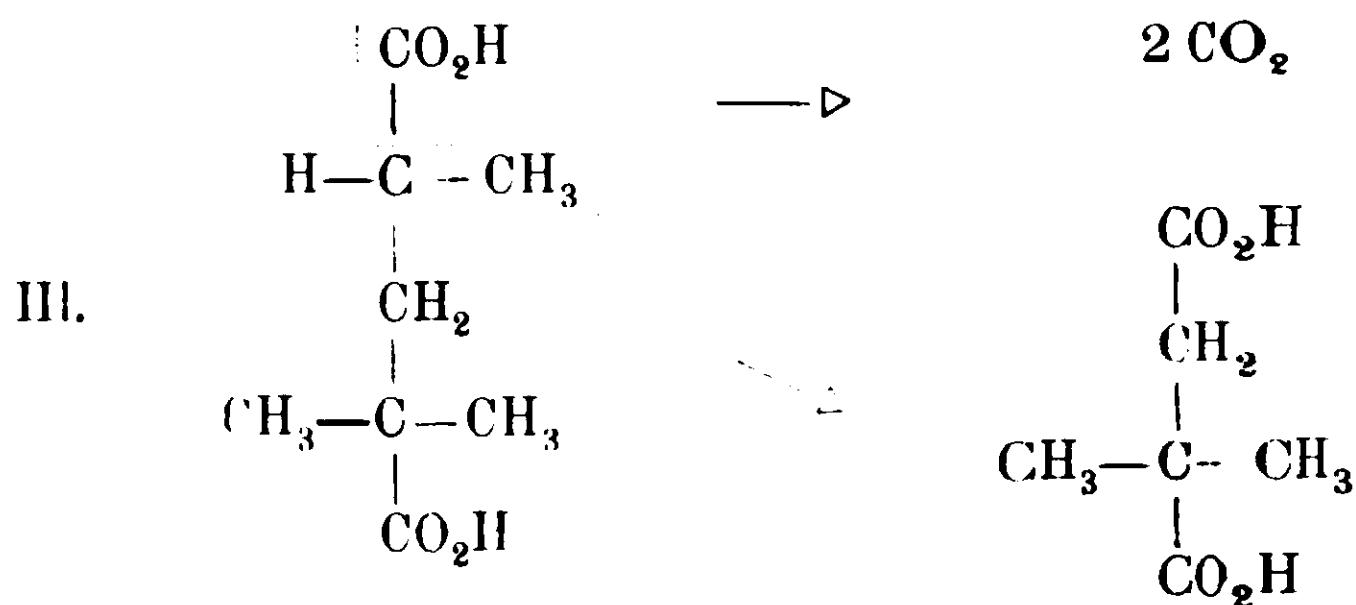
Acido α . ββ *trimetilglutarico*

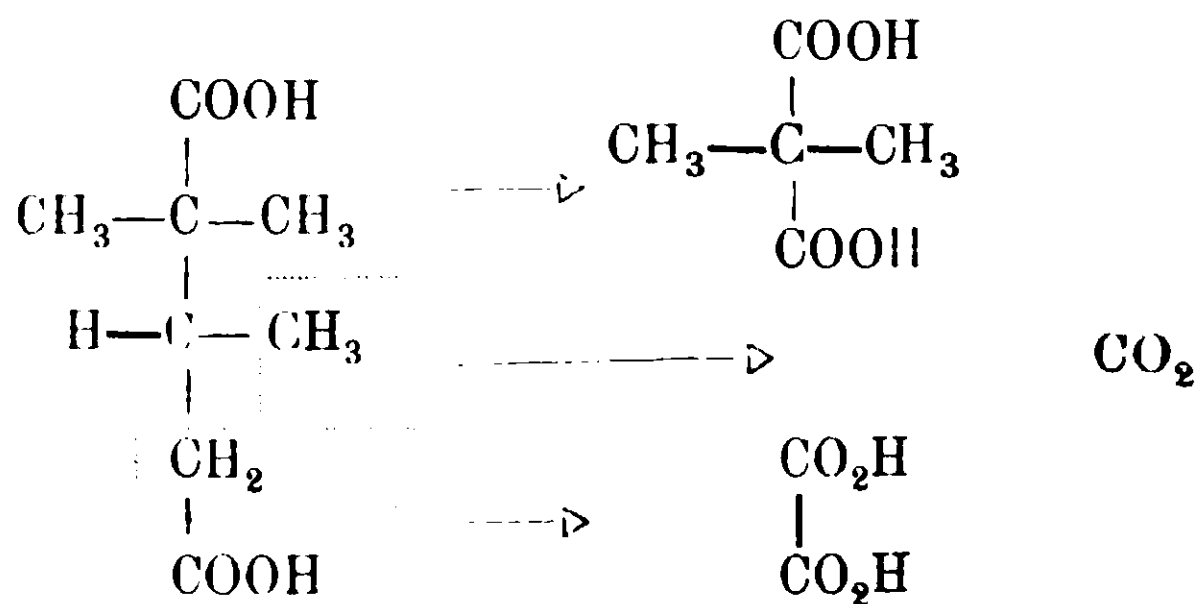
I. $CO_2H-CH_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CO_2H$ ⟶ $CO_2H-CH_2-C(CH_3)_2-CO_2H$; 2 CO_2

Acido αα . β *trimetilglutarico*

II. $CO_2H-CH_2-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CO_2H$ ⟶ COOH—COOH ; $CO_2H-CH_2-C(CH_3)_2-CO_2H$

Acido αα.γ trimetilglutarico

$$\text{III.}\quad HO_2C-\underset{H}{C}(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CO_2H \longrightarrow 2\,CO_2 + HO_2C-CH_2-C(CH_3)_2-CO_2H$$

A priori posso escludere che il mio acido sia l'acido ααβ-trimetilglutarico perchè non divido l'opinione del Perkin junior ([1]) che quest'acido possa dare all'ossidazione acido dimetilsuccinico; dovrebbe piuttosto dare acido dimetilmalonico, acido ossalico ed anidride carbonica

$$HOOC-C(CH_3)_2-\underset{H}{C}(CH_3)-CH_2-COOH \longrightarrow HOOC-C(CH_3)_2-COOH + CO_2 + HO_2C-CO_2H$$

Ora s'è appositamente verificato che in detta ossidazione non si produce acido ossalico. La quistione venne poi risolta definitivamente dallo stesso Perkin ([2]) col preparare sinteticamente l'acido ααβ-trimetilglutarico. Egli ha trovato per quest'acido le seguenti costanti, che per comodità del lettore scrivo di confronto con quelle del mio e dell'acido ααγ-trimetilglutarico.

Ac. ααβ trimetilglutarico	pf. 109°	anidride pf. 38°	aniloacido pf.	155
„ ααγ trimetilglutarico	„ 97°	„ „ 95-96°		—
„ trimetilglutarico dal canforico	„ 88-89°	„ „ 81-82°	„	150-151°

([1]) Journ. Chem. Soc., 1897, p. 1169.
([2]) Proc. Chem. Soc., 1896-97, N. 177, p. 72-74.

La formola III spiega come la I la formazione dell'acido dimetilsuccinico assimetrico e l'assenza dell'acido ossalico fra i prodotti di ossidazione, ma le proprietà dell'acido trimetilato non coincidono con quelle del mio, come si può facilmente rilevare dal soprascritto specchietto. Rimane perciò solo la formola I e per conseguenza l'acido $C_8H_{14}O_4$ è l'acido *αββtrimetilglutarico* o *metil-2-dimetil-3-pentandioico.*

Si potrebbe obbiettare che l'acido $C_8H_{14}O_4$ ha una costante di dissociazione quasi tripla di quella che generalmente hanno gli acidi glutarici, pei quali K = 0,005, ma giova osservare che negli acidi sostituiti tanto della serie succinica, come glutarica, la costante di dissociazione varia aumentando, così ad esempio:

Ac. succinico	K=0,00615.	Ac. glutarico	K = 0,00475
„ trimetilsuccinico	„=0,0307.	Ac. trimetilglutarico	„ = 0,0143

e quindi l'aumento della K sarebbe quasi in certo modo una conferma della sua costituzione.

Nel capitolo V, discutendo la funzione del quinto atomo di ossigeno dell'acido $C_8H_{12}O_5$, descriverò delle esperienze che dimostrano il passaggio diretto da esso all'acido trimetilsuccinico, quindi rimarrà provato in modo indiscutibile che l'acido $C_8H_{14}O_4$ è veramente l'acido αββ trimetilglutarico.

Finalmente qualche mese fa Perkin junior ed F. Thorpe effettuarono la sintesi dell'acido αββtrimetilglutarico [1] condensando il composto sodico dell'etere cianacetico coll'etere dimetilacrilico e facendo agire direttamente sul composto sodico greggio [2] jo-

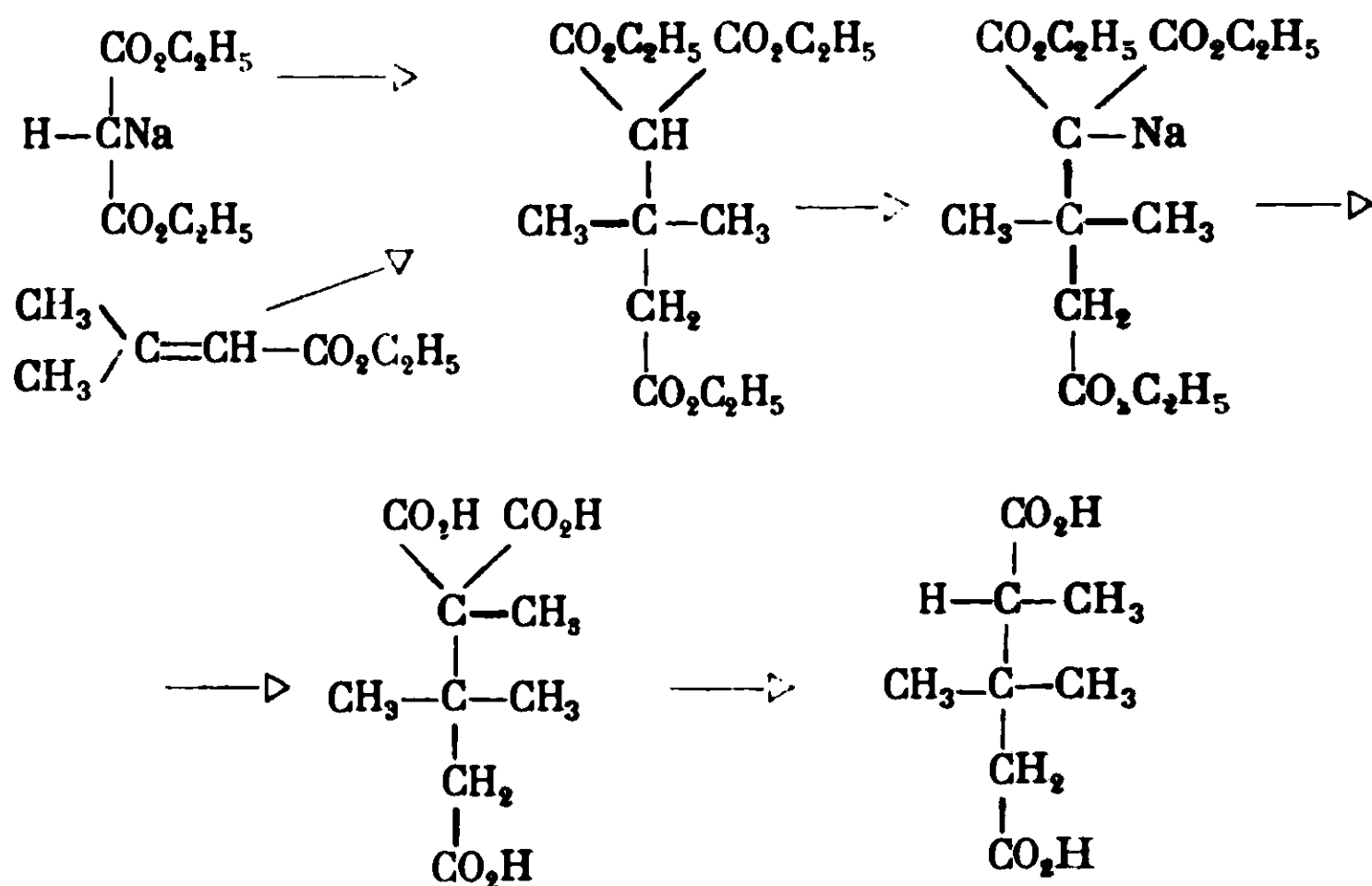
[1] Chem. Soc. 1899, p. 61.

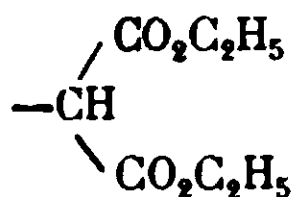
[2] Mi sia permesso riassumere in questo punto i diversi tentativi infruttuosi fatti nel laboratorio da me diretto per conseguire la sintesi dell'acido αββ trimetilglutarico. Fin dal 1895 tentai, in seguito al lavoro di K. Auwers sull'etere dell'acido tricarbonico, che si ottiene condensando etere sodiomalonico con etere dimetilacrilico (Berl. ber., T. 28, p. 1130), di introdurre successivamente sodio e metile ed ottenere col sovrariscaldamento

duro di metile. L' idrolisi del nitrile dette l' imide, dalla quale, per riscaldamento con acido cloridrico concentrato si ottenne l'acido libero. I due chimici inglesi, dal confronto con un campione

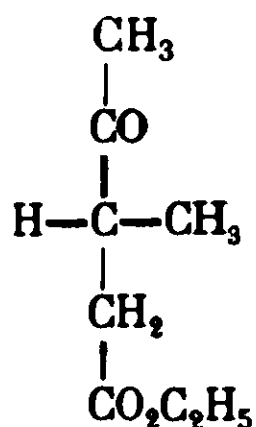
dell' acido tribasico, l' acido $\alpha\beta\beta$ trimetilglutarico, come si riassume colle seguenti formole:

$$\begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ | \\ H-CNa \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C{=}CH-CO_2C_2H_5 \longrightarrow \begin{array}{c} CO_2C_2H_5\;\; CO_2C_2H_5 \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO_2C_2H_5\;\; CO_2C_2H_5 \\ \diagdown\;\diagup \\ C-Na \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CO_2H\;\; CO_2H \\ \diagdown\;\diagup \\ C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

L' etere di Auwers, quantunque contenga il resto dell' etere malonico

$$-CH\begin{array}{l} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{array}$$

non è più suscettibile di metilazione. Ho tentato col sodio, coll' alcoolato sodico, col potassio e coll' alcoolato potassico, ma sempre riottenni l' etere tribasico inalterato.

Il Dott. Montemartini tentò egli pure nello stesso anno, dopo il mio insuccesso, di sostituire all' etere sodio malonico, l' etere sodio cianacetico, ma isolò il prodotto di condensazione, che è un liquido oleoso che distilla alla pressione di 41 mm. a 191°-192°. Non fu più possibile anche in questo caso di avere la metilazione. Lo stesso Dr. Montemartini intraprese un' altra serie di tentativi coll' etere dell' acido metil levulinico.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Tentò di metilare con sodio e joduro di metile, indi di addizionare acido cianidrico, ma ottenne acido $\alpha\beta$ dimetilglutarico ed acido metilsuccinico (Gazz. chim., T. 27, p. 176).

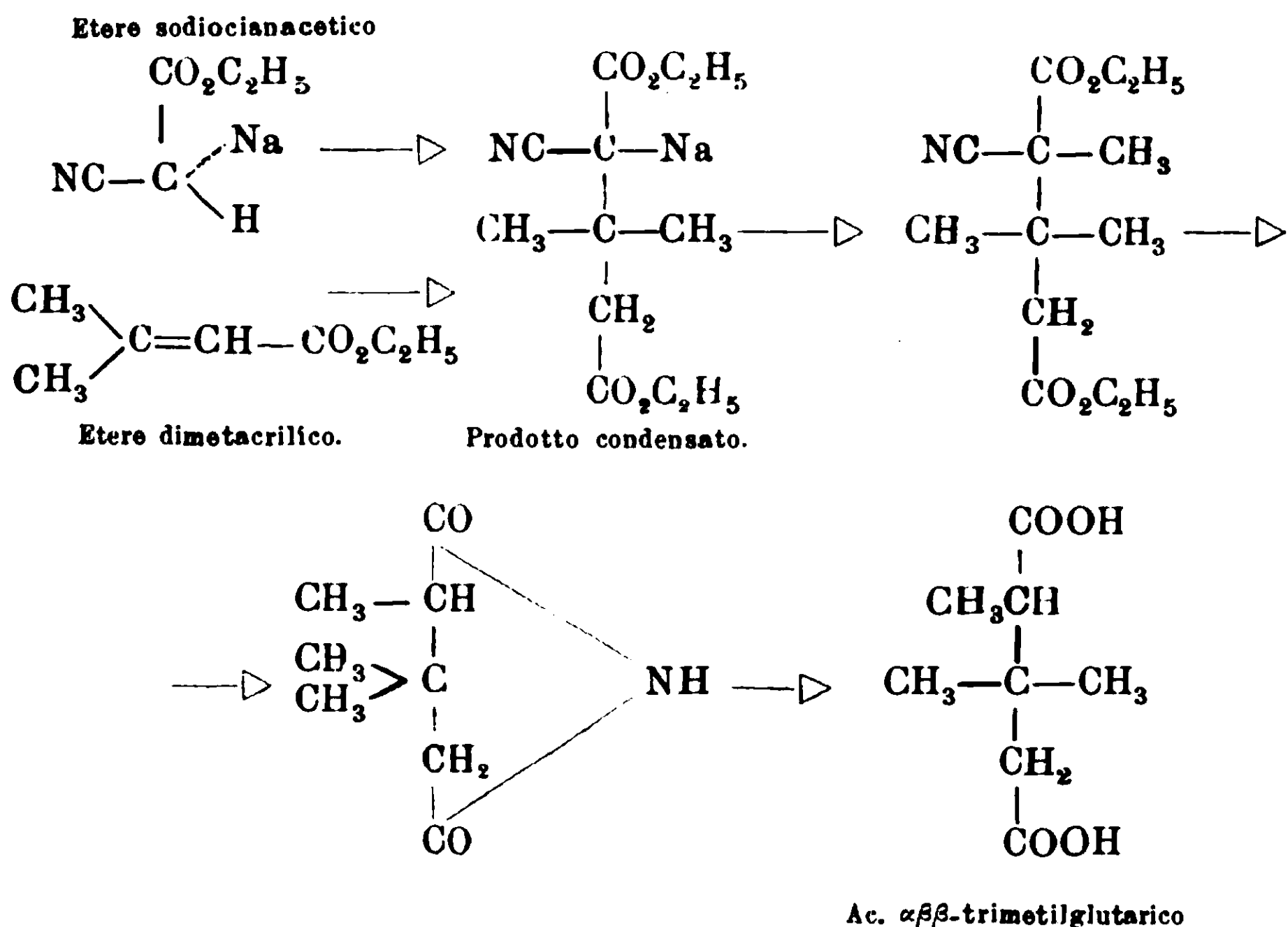
di quello da me ottenuto ne dimostrarono la perfetta identità. La sintesi del Perkin si può riassumere nel modo seguente:

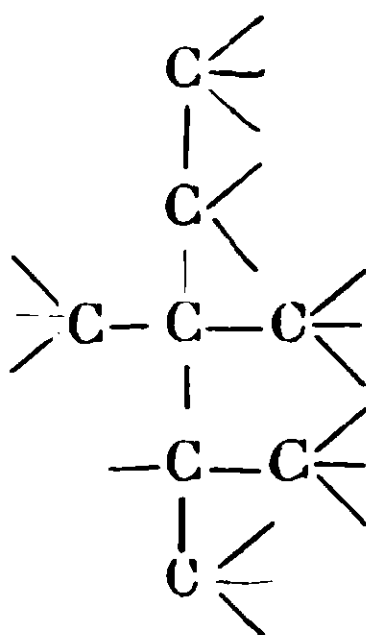
Etere sodiocianacetico

$$NC-C(CO_2C_2H_5)(Na)(H) + (CH_3)_2C{=}CH-CO_2C_2H_5 \longrightarrow NC-C(CO_2C_2H_5)(Na)-C(CH_3)_2-CH_2-CO_2C_2H_5 \longrightarrow NC-C(CO_2C_2H_5)(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_2-CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$

Etere dimetacrilico. Prodotto condensato.

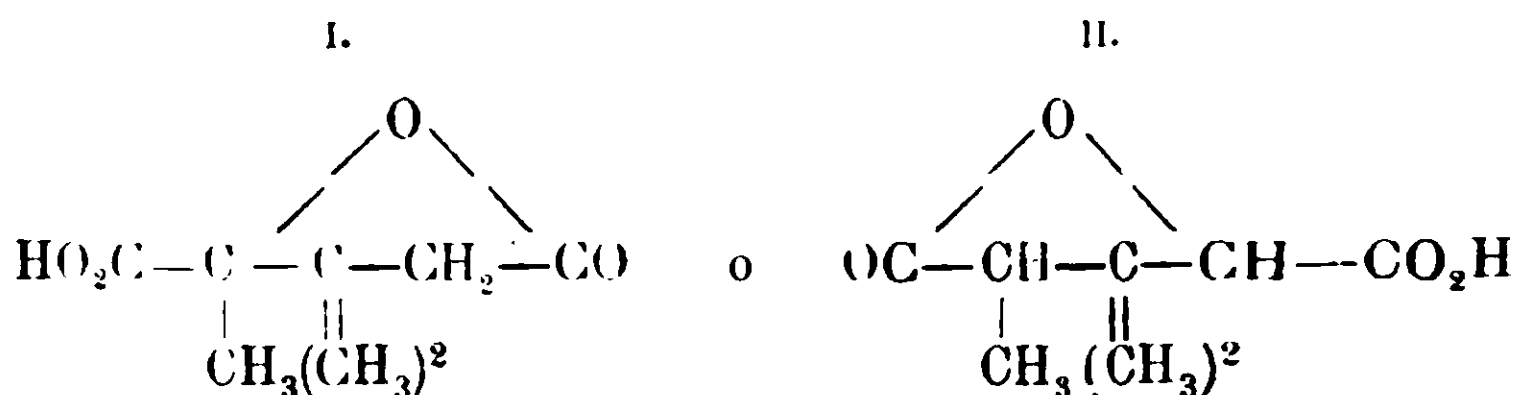
$$\longrightarrow \; CO-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_2-CO \;>\; NH \longrightarrow COOH-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_2-COOH$$

Ac. $\alpha\beta\beta$-trimetilglutarico

Stabilito che l' acido $C_8H_{14}O_4$ è l' acido α-$\beta\beta$-trimetilglutarico, ne deriva che gli 8 atomi di carbonio dell' acido $C_8H_{12}O_5$ sono raggruppati fra di loro nel modo seguente

```
        C<
        |
        C<
        |
   >C — C — C<
        |
       —C — C<
        |
        C<
```

La costituzione dell' acido lattonico che contemporaneamente si forma nella riduzione coll' acido jodidrico dell' acido $C_8H_{12}O_5$ non può essere rappresentata, ammesso che non avvengano trasposizioni molecolari, che da uno dei due schemi:

I. II.

$$HO_2C-C-C-CH_2-CO \quad \text{o} \quad OC-CH-C-CH-CO_2H$$

(I: $CH_3(CH_3)^2$ below; II: $CH_3(CH_3)^2$ below; O bridge above)

Colle seguenti esperienze sono riuscito a dimostrare che la sua costituzione è espressa dallo schema II.

Trasformazione dell' acido lattonico in acido αββ-trimetilglutarico.

Prima di tutto era necessario dimostrare che l'ossatura degli 8 atomi di carbonio dell'acido lattonico era identica a quella dell'acido αββ-trimetilglutarico. Perciò gr. 5 di acido lattonico si riscaldarono in tubo chiuso per 10 ore a 140-150° con 25 cm.³ di acido jodidrico bollente a 127°. All'apertura del tubo non si osservò pressione e dal liquido, fortemente colorato pel jodio separatosi, si estrasse con etere l'acido organico, che, salificato esattamente con idrato sodico, si convertì in sale di calcio quasi insolubile nell'acqua calda. Questo sale di calcio dette all'analisi i seguenti risultati concordanti colla formola $C_8H_{12}O_4Ca$, 2 ½ H_2O:

	trovato	calcolato
H_2O %	17,27	17,50
Ca "	18,90	18,86

L'acido estratto da questo sale cristallizza dall'acqua in prismetti aggruppati, fondenti a 88-89° e presenta tutti i caratteri dell'acido αββ trimetilglutarico.

Analisi:

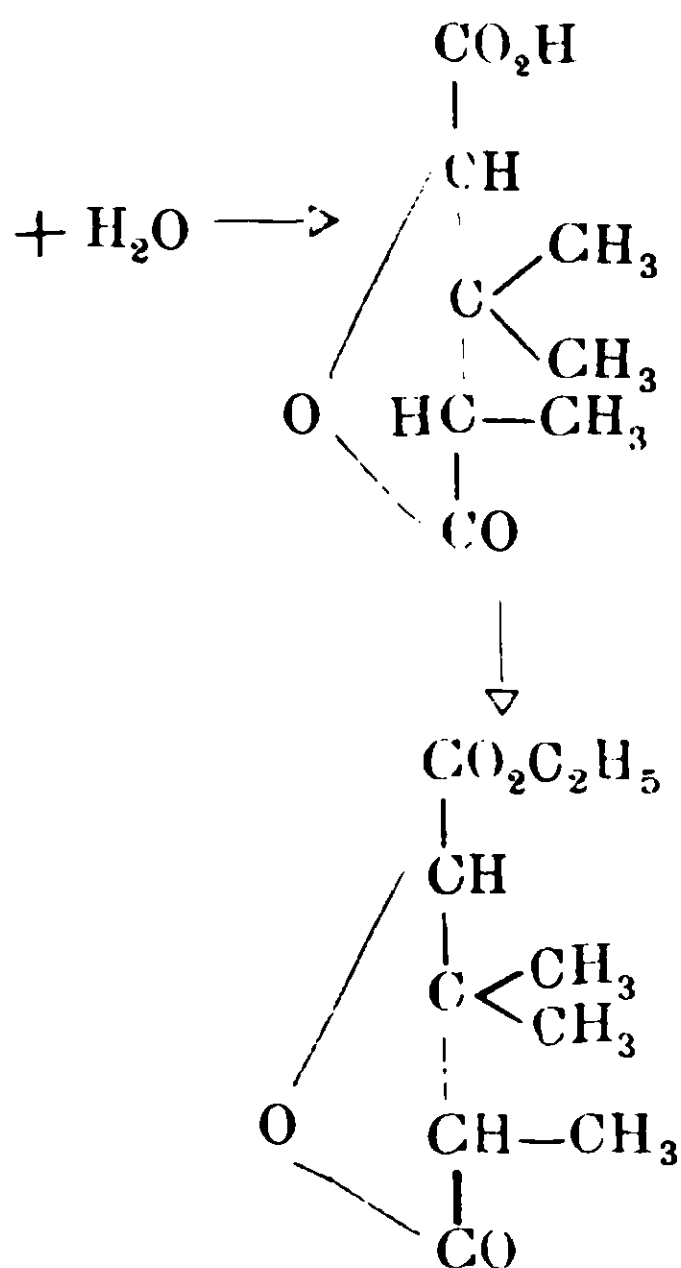
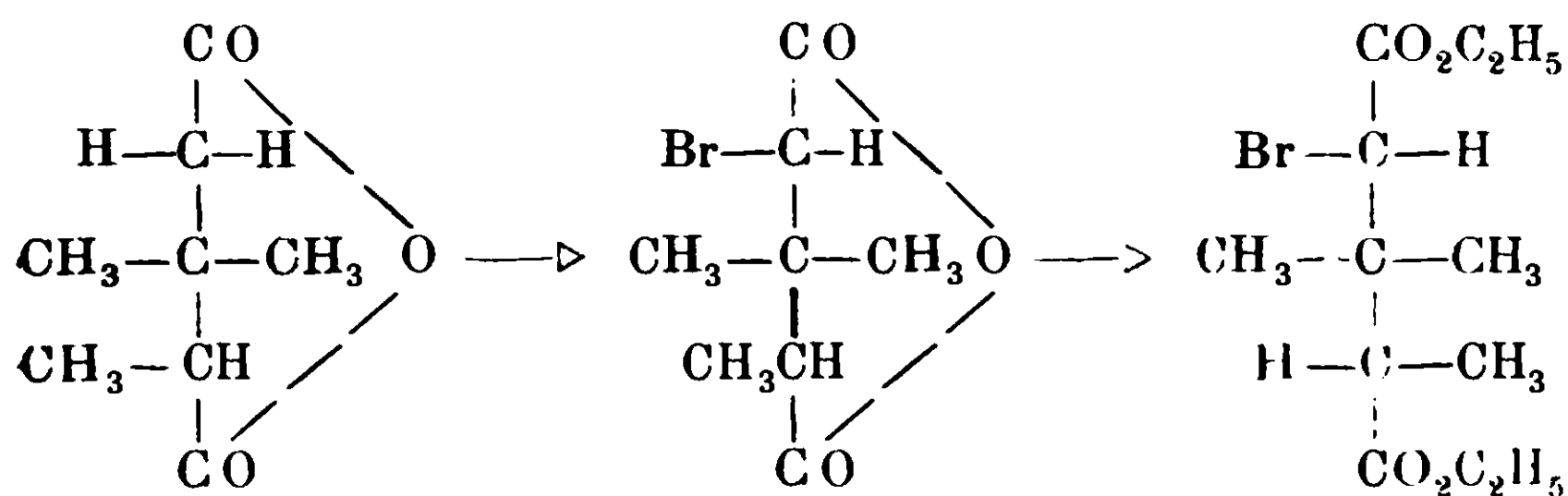
	trovato	calcolato per $C_8H_{14}O_4$
C	55,00	55,17
H	8,09	8,04

Da 5 gr. di acido lattonico ho ottenuto gr. 6 di sale di calcio

$C_8H_{12}O_4Ca\ 2^1/_2H_2O$ invece di gr. 7,4 , quindi 81 % dell'acido lattonico si è trasformato in acido αββ-trimetilglutarico.

Trasformazione dell' acido αββ-trimetilglutarico nell' acido lattonico.

L' anidride αββ-trimetilglutarica reagisce facilmente col bromo dando un monobromo derivato, quando le due sostanze si adoperino nei rapporti dei pesi molecolari. L' anidride bromurata trattata con alcool assoluto dà l' etere dietilico dell' acido bromotrimetilglutarico, l' acido lattonico e forse il suo etere etilico. Riassumo nel seguente specchietto i passaggi suindicati :

```
        CO                    CO                   CO2C2H5
        | \                   | \                  |
    H—C—H  \            Br—C—H  \           Br—C—H
        |    \                |    \               |
CH3—C—CH3  O —>  CH3—C—CH3  O —>  CH3—C—CH3
        |    /                |    /               |
  CH3—CH   /            CH3CH   /             H—C—CH3
        |  /                  |  /                 |
        CO                    CO                  CO2C2H5

                                   CO2H
                                   |
                                 / CH
               + H2O —>         /  |  CH3
                               /   C<
                              /    |  CH3
                             O    HC—CH3
                              \    |
                               \  CO
                                   |
                                   v
                                 CO2C2H5
                                   |
                                 / CH
                                /  |
                               /   C<CH3
                              /    |  CH3
                             O    CH—CH3
                              \    |
                               \  CO
```

Gr. 10 di anidride trimetilglutarica si riscaldarono per 2 ore in tubo chiuso a bagno maria in ebollizione tranquilla con cm.^{3} 3,5 di bromo; la reazione è completa ed il contenuto del tubo, dapprima liquido, si solidifica all' apertura diminuendo la tensione dell' acido bromidrico formatosi. Il prodotto della reazione si scioglie nel benzolo a freddo e la soluzione benzolica, addizionata poco a poco di eteri di petrolio, precipita una sostanza bianca fioccosa, che tosto diventa cristallina. Questa sostanza è l'anidride bromotrimetilglutarica.

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}BrO_3$
Br %	34,47	34,04

Cristallizza in aghetti bianchi, molli, appiccicaticci, solubilissima nel benzolo, quasi insolubile negli eteri di petrolio. Riscaldata in tubicino di vetro, comincia a raggrumarsi a 178° e fonde lentamente a 186-188° in un liquido denso, vischioso.

Se si discioglie l'anidride bromurata in un eccesso di alcool assoluto, si riscalda in seguito la soluzione a ricadere per mezz' ora, indi si distilla l' alcool a bagno maria ed il residuo oleoso si scioglie in etere ed infine la soluzione eterea si agita con soluzione di carbonato sodico, indi si svapora, rimane un liquido denso, che distilla alla pressione di 54 mm. di mercurio per la massima parte fra 200° e 205°.

L' analisi di questo prodotto dimostra ch' esso è l' etere dietilico dell' acido bromotrimetilglutarico, mescolato però ad una certa quantità di etere dell' acido lattonico; infatti contiene soltanto 20,4 % di bromo, mentre l'etere bromotrimetilglutarico ne dovrebbe contenere 25,89 %.

Le acque alcaline contengono in soluzione bromuro di sodio e decomposte con acido solforico lasciano depositare, a freddo, un acido cristallino che, ricristallizzato dall' acqua bollente, fonde a 162-164° ed all' analisi dette il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C_8H_{12}O_4$
C	55,45 - 55,46	55,81
H	6,98 - 6,87	6,97

Per dimostrare che quest' acido è veramente l' acido lattonico,

se ne preparò il sale di calcio saturandolo con carbonato di calcio. Esso cristallizza dalla soluzione acquosa in piccoli aghi bianchi, solubili, che contengono 2 mol. di acqua di cristallizzazione.

	trovato	calcolato per $(C_8H_{11}O_4)^2Ca\ 2H_2O$
H_2O %	8,73	8,61
Ca „	10,61	10,47

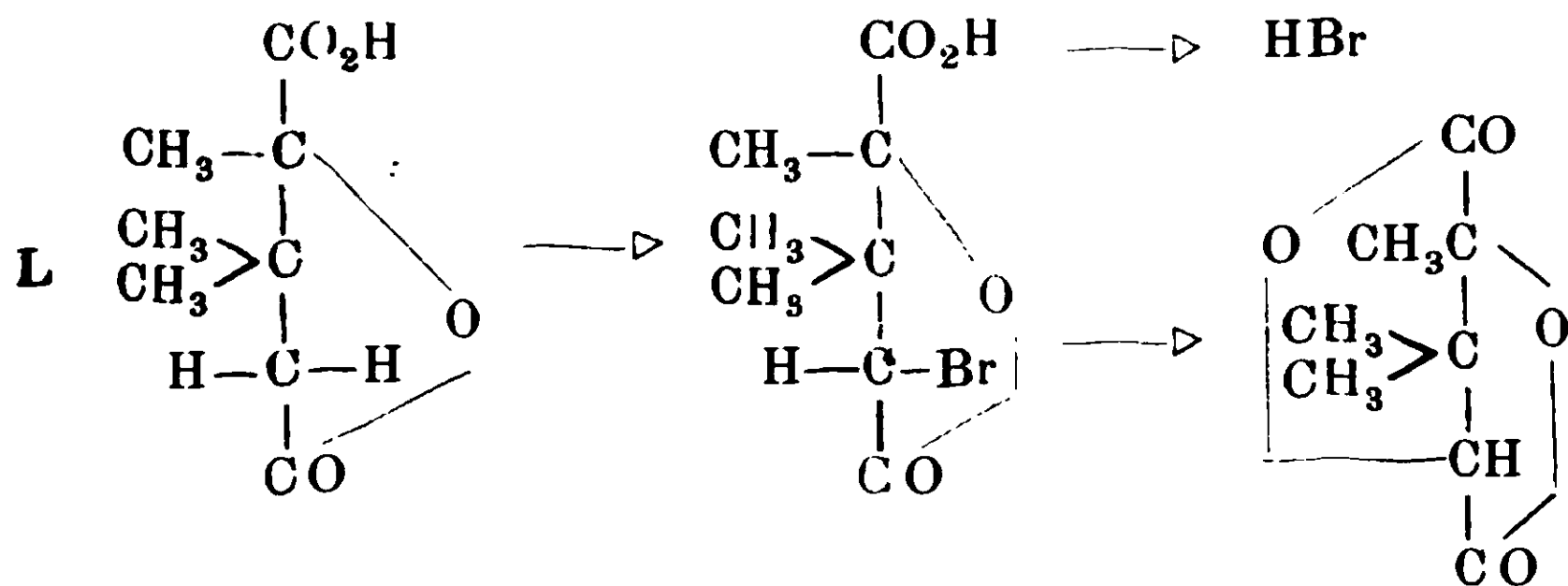
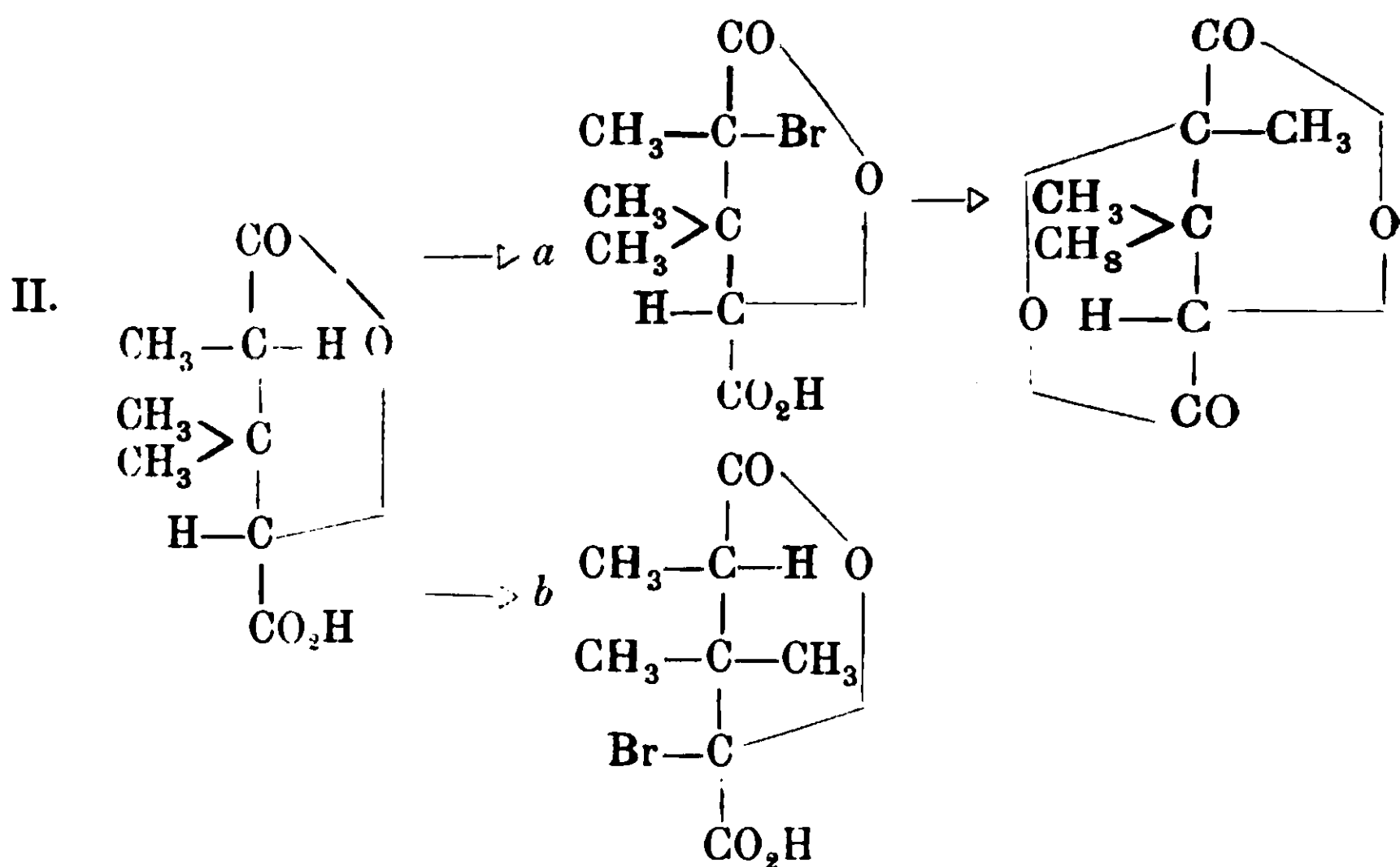
Se ne preparò pure il caratteristico sale di piombo, che si ottenne cristallizzato in aghi prismatici splendenti contenenti 2 mol. di acqua di cristallizzazione. Il sale idrato riscaldato in tubicino di vetro fonde a 130-136° sviluppando vapor d'acqua, disseccato invece prima nella stufa ad acqua, fonde a 174°, e col raffreddamento si rappiglia in una massa vetrosa.

	trovato	calcolato per $(C_8H_{11}O_4)^2Pb2H_2O$
H_2O %	6,12	6,15
Pb	37,40	37,67.

Azione del bromo sull' acido lattonico.

L'ottenere in quest'azione un derivato bromurato stabile dimostra che l'acido lattonico è rappresentato dallo schema II, perchè nn acido lattonico rappresentato dallo schema I darebbe un dilattone, come si deduce facilmente dal seguente specchio:

```
        CO2H                      CO2H   ——▷  HBr
         |                         |                    CO
   CH3—C\                    CH3—C\                /    |
        |  \                       |  \          O   CH3C \
L  CH3>C    \       ——▷     CH3>C    O                |    \
   CH3  |    O              CH3   |           |CH3>C      O
      H—C—H /                 H—C—Br|   ——▷   |CH3  |      |
        |  /                      |  /          |———CH      |
        CO                        CO                 |   /
                                                     CO
```

```
                                  CO
                                  |    \
                            CH3—C—Br    O      —▷   CO
                                  |      |           |    \
       CO                   CH3>C        |      —C—CH3     |
       |   \        —▷ a    CH3  |       |      CH3>C      O
II.  CH3—C—H  O             H—C ——       |      CH3  |     |
       |       |                |               O  H—C ——
     CH3>C     |              CO2H              |     |
     CH3  |    |                                 ——  CO
       H—C ——                 CO
       |                       |   \
     CO2H          —▷ b     CH3—C—H  O
                                |      |
                            CH3—C—CH3  |
                                |      |
                            Br—C ——
                                |
                              CO2H
```

Inoltre questa reazione fissa anche la posizione del bromo, perchè è soltanto la posizione indicata dallo schema *b* che permette di spiegare l' esistenza di un prodotto bromurato che non si converta subito in dilattone. Anche il caso, poco probabile, di sostituzione dell' idrogeno di uno dei tre metili resta escluso, perchè il bromo sarebbe sempre in posizione γ o δ coll' idrogeno del carbossile e dovrebbe quindi anche dare un dilattone, eliminandosi acido bromidrico.

Gr. 10 di acido lattonico e cm.^{3} 3,2 di bromo si riscaldarono in tubo chiuso per 4 ore alla temperatura di 120°; indi, dopo apertura del tubo per diminuire la pressione interna dell' acido bromidrico formatosi. Si riscaldò nuovamente il tubo chiuso per 6 ore a 150-160° per completare l' azione. La massa cristallina della reazione si sciolse a caldo in benzina secca; col raffreddamento cristallizzò l' acido bromolattonico.

L' analisi dette il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}BrO_4$
Br %	32,07 - 31,91	31,87.

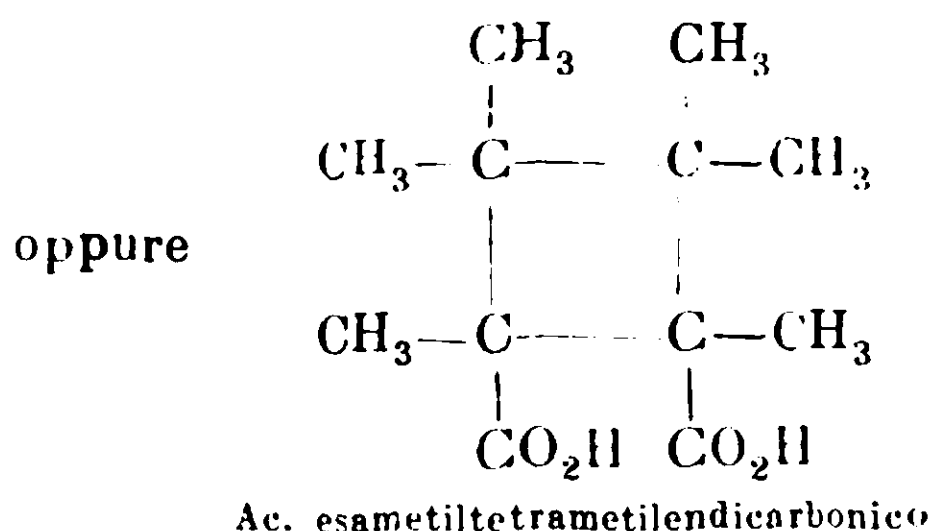
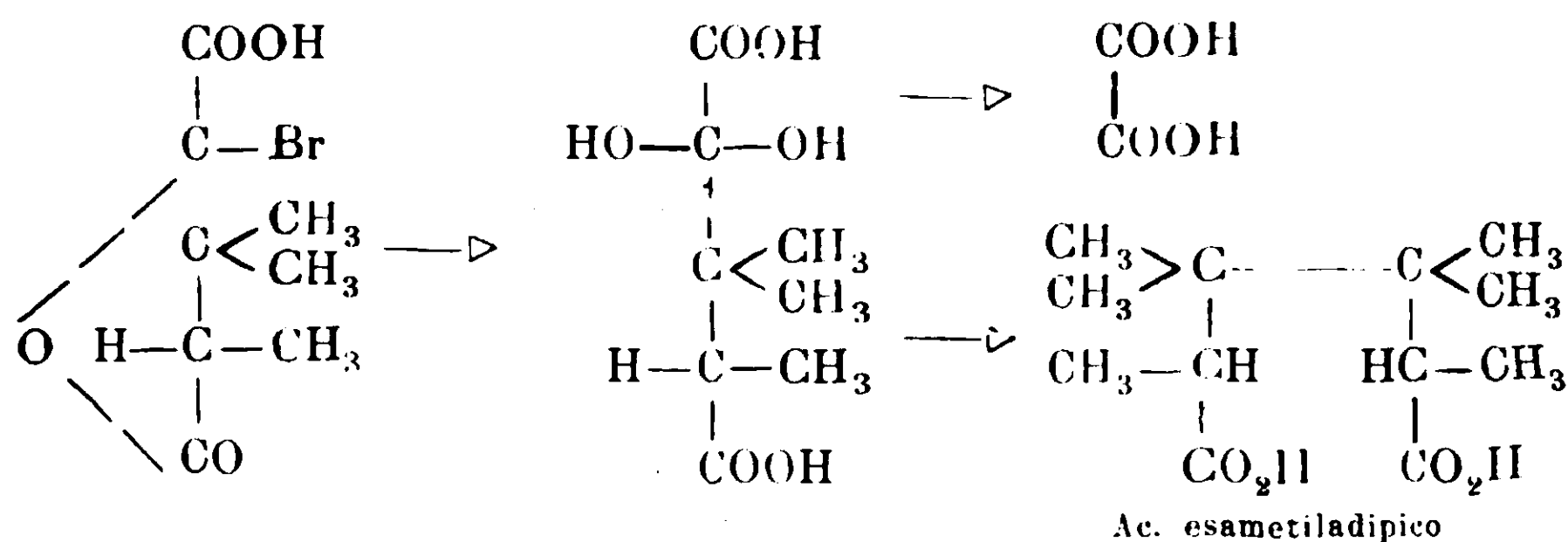
L' acido bromolattonico cristallizza dalla benzina in piccoli prismi aggruppati, bianchi, splendenti. Riscaldato in tubicino di vetro comincia a raggrumarsi a 120° e fonde tra 142° e 145°.

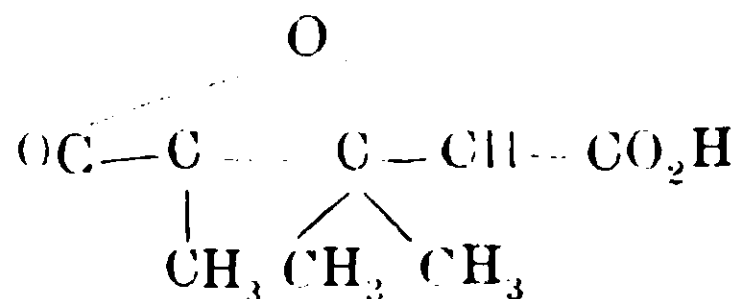
Il bromo è contenuto in questo composto in forma molto labile, perchè coll' acqua si trasforma in acido bromidrico.

L' acido bromolattonico riscaldato cogli idrati alcalini o coll' idrato baritico si decompone in acido ossalico ed in un acido bibasico, molto volatile, che cristallizza in belle laminette di splendore vitreo, fusibili a 67-69^0. Di quest' acido, che mi riservo di studiare, non ho potuto finora stabilire con sicurezza la formola, cioè decidere se è un acido esametiladipico $C_{12}H_{22}O_4$, od un acido esametiltetrametilendicarbonico $C_{12}H_{20}O_4$. In ogni caso la formazione sia dell' uno che dell' altro di questi due acidi, non fa che confermare quanto ho scritto per la posizione del bromo nella molecola dell' acido bromolattonico, come si vede chiaramente dai seguenti schemi:

```
          COOH              COOH                COOH
           |                 |        ——▷        |
           C—Br        HO—C—OH                COOH
         /                   |
        /  C<CH3             C<CH3          CH3>C—      —C<CH3
       /   |  CH3  ——▷       |  CH3         CH3  |        |  CH3
     O  H—C—CH3           H—C—CH3   ——▷    CH3—CH      HC—CH3
        \  |                 |                   |        |
         \ CO               COOH                CO2H     CO2H
                                               Ac. esametiladipico
```

oppure

```
                CH3    CH3
                 |
          CH3—  C——    C—CH3
                 |      |
          CH3—  C——    C—CH3
                 |      |
                CO2H   CO2H
       Ac. esametiltetrametilendicarbonico
```

Da queste esperienze concludo quindi che l' acido lattonico è, secondo la nomenclatura di Ginevra, l' acido dimetil-3-metil-4-pentanolid(2-5)oico

```
                O

       OC—C       C—CH—CO2H
          |      / \
         CH3  CH3   CH3
```

V. Reazioni per stabilire la funzione del quinto atomo di ossigeno dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

Stabilita l'ossatura degli 8 atomi di carbonio di quest'acido, rimane ora a studiare il modo di collegamento del quinto atomo di ossigeno, quattro di essi essendo contenuti nella molecola sotto forma carbossilica, perchè l'acido è bibasico.

In una nota pubblicata nel 1894 ([1]) prima di conoscere il collegamento degli 8 atomi di carbonio, credendo d'aver ottenuto un derivato benzoilico ed acetilico dell'etere metilico di quest'acido, emisi l'idea che il quinto atomo di ossigeno fosse sotto forma di ossidrile, ma i prodotti ottenuti e che all'analisi non dettero che risultati approssimati, non erano che miscugli di etere inalterato con qualche composto complicato che si genera nella reazione.

Le due seguenti esperienze dimostrano all'evidenza che l'ossigeno in questione non è contenuto nella molecola sotto forma di ossidrile. Se si agita il sale sodico di quest'acido sciolto in acqua con un leggero eccesso di cloruro di benzoile ed idrato sodico, non si ha in definitiva che acido benzoico e l'acido $C_8H_{12}O_5$ inalterato nella quantità adoperata.

Azione del pentacloruro e pentabromuro di fosforo.

Gr. 20 di acido $C_8H_{12}O_5$ vennero sciolti con leggero riscaldamento in 10 cm.^{3} di tricloruro di fosforo ed alla soluzione si aggiunse poco a poco gr. 22 di pentacloruro di fosforo. L'introduzione del pentacloruro produce una viva effervescenza con sviluppo di gas cloridrico, nello stesso tempo si discioglie e la massa s'imbruna. Introdotto tutto il pentacloruro si riscalda per mezz'ora a bagno maria, indi si lascia raffreddare e dopo un paio d'ore si versa il liquido bruno su ghiaccio pesto. Dopo decomposizione dei cloruri di fosforo, rimane un'olio che viene disciolto per la massima parte saturando la massa, riscaldata a 50-60°, con carbonato sodico in polvere. Una piccola porzione dell'olio resiste lungamente

([1]) Rend. Acc. Lincei, Serie 5ª, T. III, 2° sem., p. 282.

all'azione degli alcalini, ma alla fine dopo due a tre giorni finisce essa pure di sciogliersi. Ad ogni modo questa porzione più resistente la lavorai a parte.

Dalla soluzione alcalina concentrata e decomposta con acido cloridrico estrassi l'acido organico coll'etere, indi, dopo svaporamento del solvente, lo neutralizzai esattamente con idrato baritico e frazionai il sale baritico.

I risultati analitici ottenuti furono i seguenti :

	H_2O %	Ba %	calc. p. $C_8H_{10}O_5Ba, H_2O$
I^a frazione	5,27	43,13	
II^a „	5,27	42,24	H_2O 5,27
III^a „	5,29	42,50	Ba 42,41
IV^a residuo	6,25	44,3	

Delle prime tre frazioni, decomposte con acido cloridrico, si estrasse l'acido $C_8H_{12}O_5$ che presentò il punto di fusione 120-121° e tutti i suoi caratteri fisici.

La IV frazione contiene un po' di acido trimetilsuccinico, che venne isolato mediante cristallizzazione dell'acqua. Questi cristalli fondevano a 138-140°.

La parte più resistente all'azione del carbonato sodico, che come dissi venne lavorata a parte, dette, colla decomposizione con acido cloridrico ed estrazione con etere, nient' altro che acido $C_8H_{12}O_5$, che venne caratterizzato ed analizzato sotto forma di sale di calcio.

	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_5Ca$. 2 H_2O
H_2O %	13,60	13,74
Ca „	17,71	17,69

La quantità di ac. $C_8H_{12}O_5$ che si riottenne dopo l'azione del pentacloruro di fosforo è all'incirca 15 gr. cioè il 75 % di quello adoperato.

Raddoppiando la quantità di pentacloruro di fosforo si riesce ad aumentare la quantità di acido trimetilsuccinico che si forma, e difatti riuscii ad isolarne quasi un mezzo grammo da 20 gr. di acido $C_8H_{12}O_5$. Ricristallizzato dall' acqua fondeva a 146-147° ed all'analisi dette il seguente risultato :

Gr. 0,2792 sostanza secca nel vuoto sull'ac. solforico dettero gr. 0,5346 CO_2 e gr. 0,1886 H_2O.

	trovato	calc. p. $C_7H_{12}O_4$
C	52,22	52,50
H	7,50	7,50

L'azione del pentabromuro di fosforo sopra una soluzione dell'ac. $C_8H_{12}O_5$ nel tribromuro di fosforo ha lo stesso andamento. Solo per azione dell'acido bromidrico che si forma, come vedremo in seguito provato direttamente, una parte notevole dell' acido $C_8H_{12}O_5$, si trasforma in acido trimetilsuccinico ed un'altra parte si riottiene inalterata dopo il trattamento con acqua alcalina. Per brevità ommetto i dati sperimentali dell'operazione che venne modellata in tutto e per tutto su quella fatta col pentacloruro.

La conclusione che deduco da questi fatti è, che se il quinto atomo di ossigeno dell'acido $C_8H_{12}O_5$ fosse sotto forma di ossidrile l'azione dei composti alogenati del fosforo doveva esplicarsi o colla formazione di un acido alogenato o di un acido lattonico o di un acido non saturo.

Azione dell'acido cloridrico e bromidrico.

L'acido $C_8H_{12}O_5$ non subisce alcuna modificazione riscaldandolo per 4 ore in tubo chiuso alla temperatura di 110-120° con un eccesso di soluzione di acido cloridrico psp. 1,12. Rimane anche inalterato riscaldandolo per 10 ore alla temperatura di 130-140° con soluzione di acido cloridrico psp. 1,19. Diversa è l'azione dell'acido bromidrico.

Gr. 5 di acido $C_8H_{12}O_5$ vennero riscaldati per 14 ore a 120-140° in tubo chiuso in cui s'era fatto il vuoto, con 50 cm ^{3} di soluzione acquosa di acido bromidrico psp. 1,50. Dopo la reazione si aprì il tubo in modo da poter raccogliere i gas prodottosi e si raccolse infatti un gas che si riconobbe per ossido di carbonio alla fiamma azzurra caratteristica prodotta nell'abbruciare. Nel tubo s'era depositato un acido ben cristallizzato, all'incirca gr. 2,5, che separato per filtrazione dal liquido e ricristallizzato dall'acqua fon-

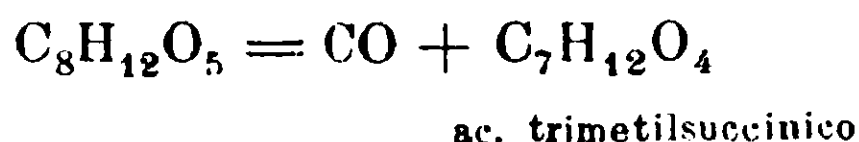
deva a 147-148° e presentava i caratteri e la composizione dell'acido trimetilsuccinico.

Gr. 0,2018 sostanza secca nel vuoto sull' acido solforico dettero gr. 0,389 CO_2 e gr. 0,139 H_2O.

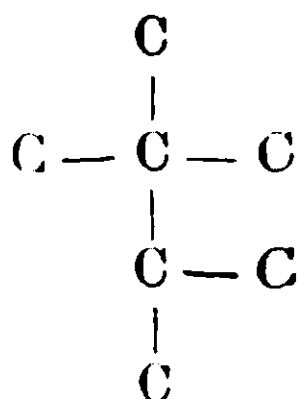
	trovato	calc. p. $C_7H_{12}O_4$
C	52,57	52,50
H	7,65	7,50

Dalle acque madri di questi cristalli, dopo aver eliminato la massima parte dell'acido bromidrico, si separò ancora una piccola quantità di acido trimetilsuccinico e circa 2 gr. di acido $C_8H_{12}O_5$ sotto forma di sale di calcio.

L'azione quindi dell' acido bromidrico si può riassumere in un distacco di ossido di carbonio dall'acido $C_8H_{12}O_5$

$$C_8H_{12}O_5 = CO + \underset{\text{ac. trimetilsuccinico}}{C_7H_{12}O_4}$$

e non si forma nè un acido bromurato, nè un acido lattonico, nè un acido non saturo come sarebbe stato prevedibile nel caso che il quinto atomo di ossigeno fosse sotto forma di ossidrile alcoolico.

Queste esperienze poi sono una prova irrefragabile, come accennavo alla fine del capitolo IV, che l'acido $C_8H_{12}O_5$ contiene lo aggruppamento dell'acido trimetilsuccinico

```
      C
      |
  C — C — C
      |
      C — C
      |
      C
```

e quindi, che l' acido trimetilglutarico ottenuto per riduzione non può essere che l' acido αββtrimetilglutarico che contiene appunto tale aggruppamento.

Le esperienze negative coi prodotti alogenati del fosforo rendono anche poco probabile la supposizione che l'acido $C_8H_{12}O_5$ sia un acido chetonico, ma non la escludono completamente, perchè le ricerche di P. Petrenko-Kritschenko, L. Pissarschewsky ed U. Herschkowitsch (1) fatte sugli acidi acetondicarbonici sostituiti, dimostrano che in certi casi di sostituzione l'ossigeno chetonico non reagisce col percloruro di fosforo.

Ho studiato con special cura tutte le reazioni che caratterizzano gli acidi chetonici, perchè Fer. Tiemann e Fr. Mahla (2), basandosi sul fatto, che l'acido $C_8H_{12}O_5$ elimina ossido di carbonio ed acqua col sovrariscaldamento e dà anidride trimetilsuccinica, reazione che secondo Tiemann, W. Wislicenus ed Anschutz (3) sarebbe caratteristica per gli acidi α-chetonici, ritengono l'acido in questione un acido α-chetonico. Inoltre i due citati chimici credettero di aver ottenuto per azione della p-bromofenilidrazina sull'acido $C_8H_{12}O_5$ un p-bromofenilidrazone fus. a 161-162° che comproverebbe l'esistenza del gruppo chetonico nell'acido in parola. Era quindi necessario accumulare un considerevole numero di fatti per discutere qnesta questione.

Le esperienze instituite a questo scopo si possono dividere in tre paragrafi:

a) Riduzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$ coll'alluminio attivo.

b) Azione dell'acido cianidrico.

c) Azione della p-bromofenilidrazina e dell'idrossilamina.

a) *Riduzione coll'alluminio attivo.*

Gr. 5 di etere etilico dell'acido $C_8H_{12}O_5$ sciolti in 100 cm.³ di etere commerciale vennero fatti reagire per 6 ore con 15 gr. di alluminio amalgamato. L'attività dell'alluminio era dimostrata dallo sviluppo di gas e dalla formazione abbondante di idrato di alluminio man mano che si aggiungeva piccola quantità di acqua. L'esperienza si fece dapprima per alcune ore alla temperatura ordinaria indi all'ebollizione dell'etere solvente. Si filtrò dall'allu-

(1) Leibig's. Ann. T. 289. p. 52.

(2) Berl. Ber. T. 28, p. 2151.

(3) Berl. ber. T. 26, p. 26-2685-2698, T. 27, p. 792-1305.

minio e dall'idrato, si lavò ripetutamente con etere e, distillato il solvente, il residuo venne sciolto nell'alcool e saponificato colla quantità calcolata di alcoolato sodico. Si scacciò l'alcool a bagno maria, e la soluzione del sale sodico si trattò a caldo con un leggero eccesso di cloruro di calcio al 30 %. Si ottenne precipitato il sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$, che disseccato a 120° pesava gr. 4,55. Le acque madri, ridotte a piccolo volume, decomposte con acido cloridrico ed estratte con etere, cedettero al solvente una quantità insignificante di sostanza. I 5 gr. di etere avrebbero dovuto dare gr. 4,63 di sale calcico secco.

Il sale di calcio ottenuto venne cristallizzato frazionatamente. La prima frazione dette all'analisi:

	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$
H_2O %	13,67	13,74
Ca	17,82	17,69

L'acido isolato da questa frazione fonde a 118°-120°, presenta tutti i caratteri dell'acido $C_8H_{12}O_5$ e dette all'analisi il seguente risultato:

	trovato	calcolato
C	51,02	51,06
H	6,44	6,38

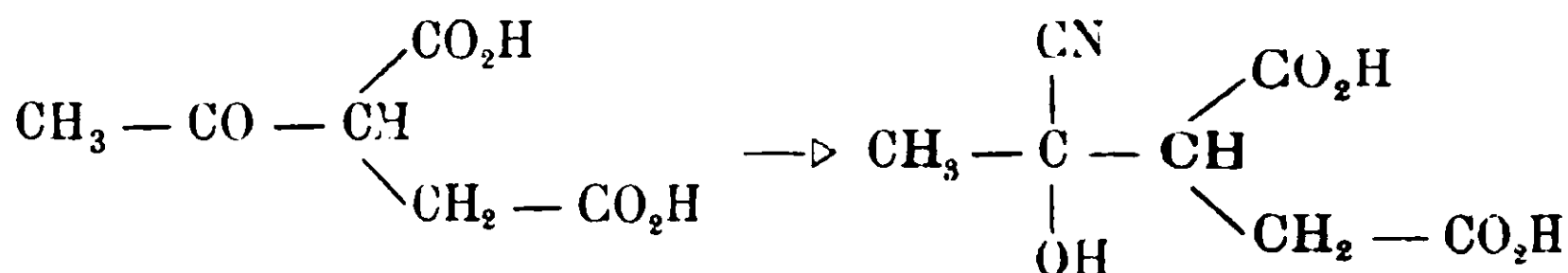
Le acque madri dettero coll'evaporazione tre frazioni di sale, di cui venne determinata l'acqua di cristallizzazione. I risultati furono i seguenti:

				Calc. p. $C_8H_{10}O_5Ca\ 2H_2O$
I^a^ frazione	H_2O %	13,65	Ca 17,99	
II^a^ „	„	13,64	„ 18,23	H_2O 13,74
III^a^ „	„	13,64	„ 17,75	Ca 17,69

La conclusione di questa esperienza è che nelle condizioni descritte l'etere dell'acido $C_8H_{12}O_5$ non viene per niente ridotto dall'idrogeno svoltosi per azione dell'alluminio amalgamato. Ora secondo W. Wislicenus gli eteri degli acidi α-chetonici vengono ridotti da questo agente con rendita superiore a quelle che si ottengono adoperando altri sistemi di idrogenazione.

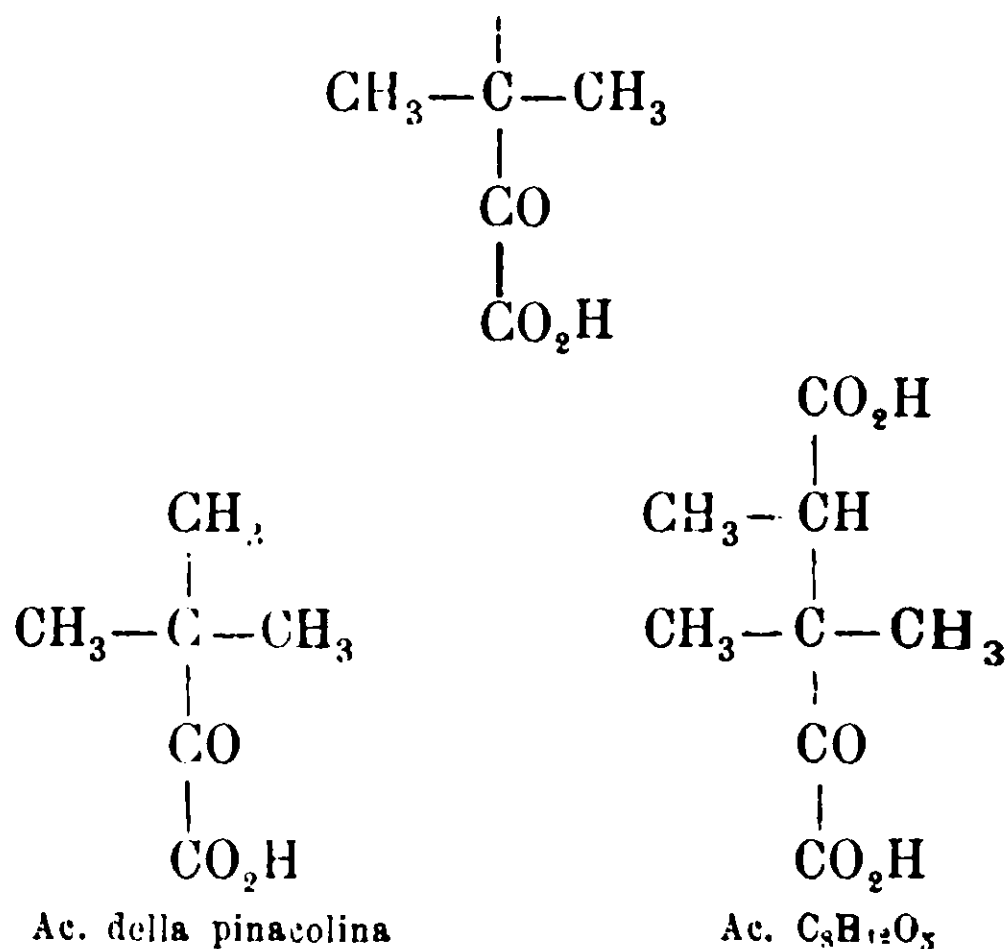
b) *Azione dell'acido cianidrico.*

Lo studio dell'azione dell'acido cianidrico ha un'importanza speciale perchè la formazione dell'ossicianidrina è ancora la reazione che caratterizza meglio il carbonile acetonico. Composti complicati in cui il carbonilo chetonico si trova collegato con atomi di carbonio collegati alla lor volta con radicali negativi e positivi addizionano egualmente l'acido cianidrico; basta citare ad esempio le esperienze di Rach [1] sull'acido acetosuccinico, dal quale ottenne l'ossicianidrina.

$$CH_3-CO-CH\begin{cases}CO_2H\\ CH_2-CO_2H\end{cases} \longrightarrow CH_3-\overset{CN}{\underset{OH}{C}}-CH\begin{cases}CO_2H\\ CH_2-CO_2H\end{cases}$$

Tuttavia per avvicinarmi di più al caso speciale ho fatto studiare dal mio assistente E. Carlinfanti [2] come si comportassero la pinacolina e l'acido α-chetonico che si ottiene dalla medesima per ossidazione limitata, sotto l'azione dell'acido cianidrico. Specialmente interessante era lo studio di quest'ultimo acido α-chetonico, perchè se l'ossigeno dell'acido $C_8H_{12}O_5$ si trovasse sotto forma di carbonilo chetonico, in tutti e due gli acidi si deve avere lo aggruppamento.

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_3-CH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Ac. della pinacolina — Ac. $C_8H_{12}O_5$

(1) Liebig's. Ann. 284, p. 37.

(2) Gazz. chim. ital., T. 28, p. 387 e T. 29, p. 269.

Ora le esperienze del Carlinfanti hanno dimostrato che tanto la pinacolina come l' acido α-chetonico e specialmente il suo etere etilico, addizionano acido cianidrico e danno l'ossicianidrina, invece l'acido $C_8H_{12}O_5$ ed il suo etere etilico non addizionano per niente l'acido cianidrico.

A gr. 5 di acido $C_8H_{12}O_5$ sciolti in 10 cm.³ di acqua si addizionarono gr. 1,732 di cianuro potassico purissimo sciolti in 5 cm.³ di acqua. Mischiando le due soluzioni si ha un leggero riscaldamento; le quantità adoperate sono nei rapporti dei pesi molecolari. Si abbandonò la miscela alla temperatnra ordinaria per 24 ore in boccia tappata e non avendo notato cambiamento, si aggiunse poco a poco e raffreddando cm.³ 25 di acido cloridrico contenente gr. 0,04 di acido per cm.³, cioè la quantità di acido cloridrico necessaria per trasformare in cloruro il cianuro di potassio adoperato. Dopo 8 giorni la miscela non aveva subito modificazione, altro che assunta una leggerissima tinta giallognola. Si versò in matraccio, si lavò ripetutamente con acqua ed il tutto si sottomise alla distillazione, raccogliendo nel pallone collettore all'incirca la metà dell'intero liquido. Il dosamento dell'acido cianidrico, fatto su parte aliquota, dimostrò che nel distillato erano passati gr. 0,695 di ac. cianidrico, mentre da gr. 1,732 di cianuro potassico se ne sarebbe dovuto ottenere gr. 0,718. Il liquido rimasto nel pallone distillatore si saturò esattamente con idrato sodico e la soluzione si trattò con cloruro di calcio al 30 %. Si depositò il sale caratteristico $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H_2O$, che dette all'analisi il seguente risultato:

	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H_2O$
H_2O %	13,61	13,74
Ca	17,85	17,69

Le acque madri concentrate depositarono una nuova piccola quantità dello stesso sale.

H_2O % 13,55 Ca % 17,97

In tutto si ottennero gr. 5,9 di sale di calcio secco che corri-

spondono a gr. 4,9 di acido $C_8H_{12}O_5$, locchè dimostra che nelle condizioni sudescritte l'acido cianidrico non si è addizionato.

Provai in seguito a far agire direttamente l'acido cianidrico anidro sull'etere etilico dell'acido $C_8H_{12}O_5$; perciò si abbandonò in boccia chiusa per parecchi giorni alla temperatura ordinaria gr. 5 di etere etilico con un grande eccesso, quattro a cinque volte la quantità teorica, di acido cianidrico anidro. Nella soluzione perfettamente limpida ed omogenea, non si osservò alcun cambiamento. Si distillò in seguito a bagno maria l'acido cianidrico ed il residuo si distillò a pressione ridotta. Passò tutto a 180° alla pressione di 50 mm. di mercurio. È quindi l'etere inalterato che, come abbiamo visto distilla a 189°-90° alla pressione di 70 mm. di mercurio, e difatti all'analisi dette il seguente risultato:

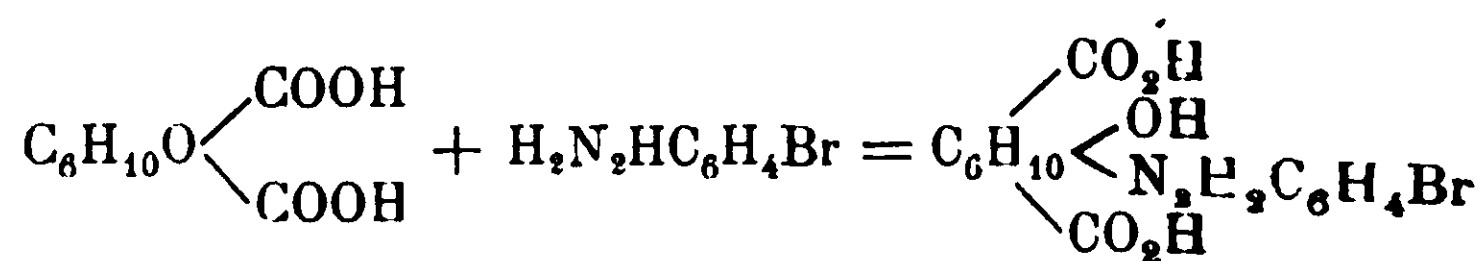
	trovato	calc. p. $C_8H_{10}O_3(C_2H_5)^2$
C	59,22	59,01
H	8,73	8,19

Anche in queste condizioni non ha avuto luogo addizione d'acido cianidrico.

c) *Azione della p.bromofenilidrazina.*

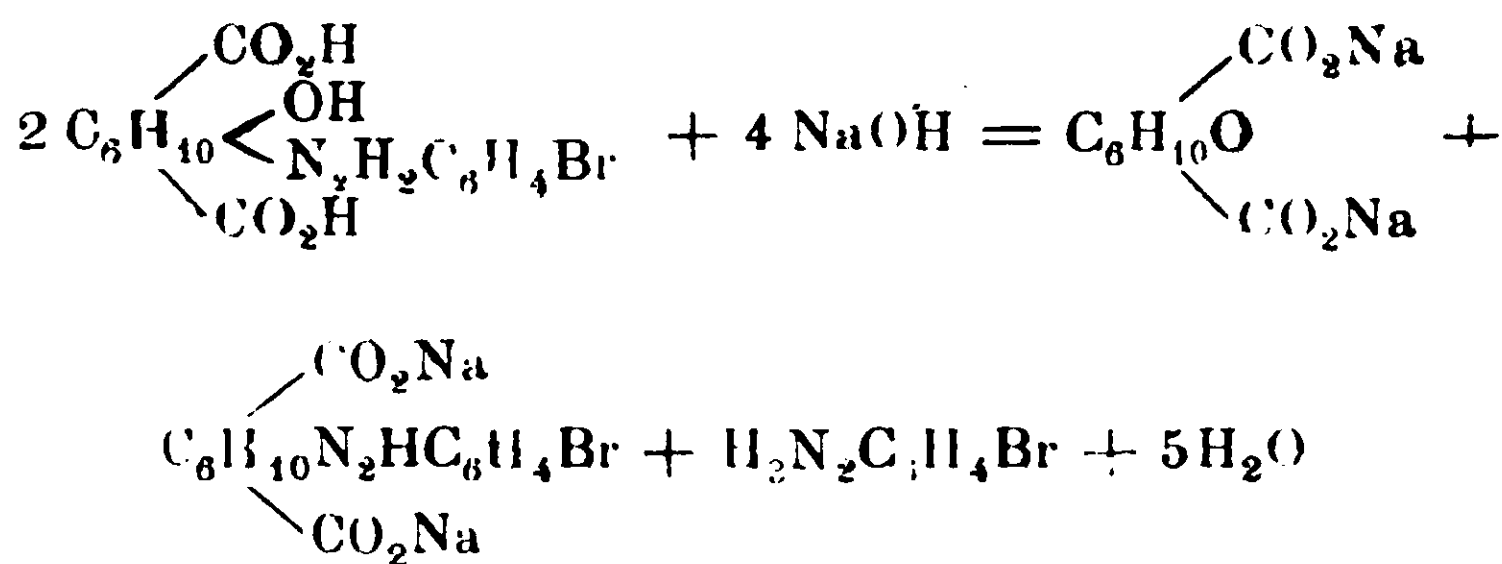
Ho già riferito dettagliatamente su questo giornale (¹) le esperienze fatte con questo reagente, perciò ommetto ora per brevità di ripeterne la descrizione, soltanto per intelligenza del lettore riassumerò i risultati allora ottenuti.

La p.bromofenilidrazina si addiziona a freddo in soluzione acetica integralmente coll'acido $C_8H_{12}O_5$, dando un composto cristallino che fonde, decomponendosi con sviluppo di gas, alla temperatura di 146°-147°. Il saggio alcalimetrico dimostra che questo composto è un acido bibasico, perciò la reazione avvenuta si può rappresentare colla seguente equazione:

$$C_6H_{10}O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + H_2N_2HC_6H_4Br = C_6H_{10}\begin{cases}CO_2H\\OH\\N_2H_2C_6H_4Br\\CO_2H\end{cases}$$

(¹) Gazz. chim. it., T. 26, p. 52.

Questo composto di addizione saturato esattamente con idrato sodico e la soluzione neutra bollita per mezz'ora, ripristina p.bromofenilidrazina ed i sali sodici dell' acido $C_8H_{12}O_5$ e di un acido che differenzia per una molecola d'acqua in meno del prodotto di addizione. Questa decomposizione si può rappresentare coll' equazione

$$2\,C_6H_{10}\begin{cases}CO_2H\\OH\\N_2H_2C_6H_4Br\\CO_2H\end{cases} + 4\,NaOH = C_6H_{10}O\begin{cases}CO_2Na\\CO_2Na\end{cases} +$$

$$C_6H_{10}N_2HC_6H_4Br\begin{cases}CO_2Na\\CO_2Na\end{cases} + H_2N_2C_6H_4Br + 5H_2O$$

Se il composto di addizione si fa bollire con alcool assoluto fino a completa soluzione e si lascia svaporare la medesima, che ha assunto colorazione giallo-rossa, spontaneamente alla temperatura ordinaria, si deposita una sostanza cristallizzata in piccoli aghetti gialli, che fondono decomponendosi alla temperatura di 153°-154°. Questa sostanza differenzia per una molecola d'acqua in meno dal prodotto di addizione; ha quindi la composizione di un bromoidrazone ed è un acido bibasico, come lo prova il saggio alcalimetrico ed il sale di calcio cristallino $C_{14}H_{15}N_2BrO_4Ca$, $2\,H_2O$. Però non s' idrolizza ripristinando p.bromofenilidrazina ed acido $C_8H_{12}O_5$, e siccome questo fatto ha un' importanza capitale per decifrare la costituzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$, ho tentato l'idrolizzazione con tutti i mezzi indicati.

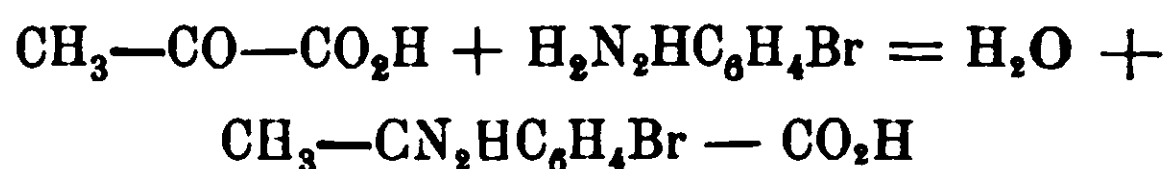
L' ebollizione con idrato baritico lascia il composto quasi inalterato, solo una minima frazione di esso si resinifica e non si può riconoscere *nemmeno traccie* di p.bromofenilidrazina fra i prodotti di decomposizione. L'acido cloridrico diluito lo altera appena e l'acido cloridrico concentrato lo resinifica completamente, ma nei prodotti di decomposizione non mi fu dato mai rintracciare la p.bromofenilidrazina.

E. Fischer ed Ach [1] dimostrarono che in alcuni casi nei quali

[1] Liebig's. Ann. 253, p. 57.

cogli alcali o cogli acidi minerali non si riesce ad idrolizzare gli idrazoni, si può riavere il composto acetonico per doppia decomposizione coll' acido piruvico. Sperimentai questa reazione; prima però volli provare se l' azione della p.bromofenilidrazina si esplicasse sull' acido piruvico, che è un acido α-chetonico, eliminando acqua oppure formando in prima fase un prodotto di addizione e come si comportasse il composto ottenuto all'idrolisi.

Ho perciò trattato nelle stesse condizioni l'acido piruvico colla p.bromofenilidrazina ed ho ottenuto subito, alla temperatura ordinaria, precipitato l'acido idrazonico secondo l'equazione

$$CH_3—CO—CO_2H + H_2N_2HC_6H_4Br = H_2O +$$
$$CH_3—CN_2HC_6H_4Br — CO_2H$$

Quest'acido idrazonico, che cristallizza in piccoli aghetti giallastri, solubili nell'alcool, i quali fondono con decomposizione a 182°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,248 sostanza secca nel vuoto CO_2 gr. 0,3855 H_2O gr. 0,0819.

Gr. 0,2395 Azoto cm.^{3} 21,6 a 20° e 768 mm.

Gr. 0,2766 richiesero cm.^{3} 10,8 sol. $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$.

	Trovato	calc. $C_9H_{11}N_2BrO_3$	$C_9H_9N_2BrO_2$
C	42,37	39,27	42,02
H	3,66	4,00	3,50
N	10,66	10,18	10,89
Br	31,24	29,09	31,12

Queste analisi non lasciano dubbio che è avvenuta la reazione rappresentata dall'equazione soprascritta.

Riscaldando per pochi minuti l'idrazone con acido cloridrico diluito si ha resinificazione abbondante del prodotto, ma si può constatare nettamente sulla soluzione acida la p.bromofenilidrazina.

Ho applicato, come s'è detto, la reazione di Fischer ed Ach al supposto bromoidrazone dell'acido $C_8H_{12}O_5$; perciò ho sciolto in etere comune gr. 3,57 del composto $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$, ed alla soluzione ho aggiunto gr. 0,9 di acido piruvico, cioè la quantità mo-

lecolare, ed ho fatto bollire a ricadere per 2 ore, indi, dopo raffreddamento, ho agitato con soluzione diluita di soda. Lo strato etereo distillato lasciò per residuo la sostanza primitiva inalterata che fuse a 152°-154° decomponendosi ed all'analisi dette il seguente risultato :

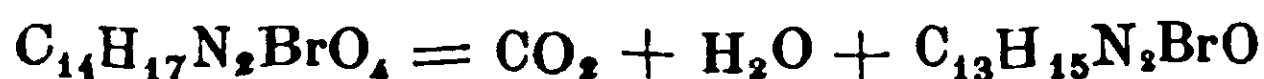
	trovato	calc. p. $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$
N %	8,29	7,84

La soluzione alcalina venne decomposta con acido cloridrico ed estratta con etere. Il residuo etereo, liquido oleoso venne trattato con soluzione acetica di p.bromofenilidrazina; si ottenne immediatamente il precipitato cristallino giallo, fusibile a 182° con decomposizione. L'analisi conferma ch'esso è l'acido p.bromofenilidrazonpiruvico.

	trovato	calc. p. $C_9H_9N_2BrO_2$
N %	10,70	10,89

Così rimane stabilito che il composto ottenuto per disidratazione del prodotto di addizione della p.bromofenilidrazina coll'acido $C_8H_{12}O_5$ non dà coll'acido piruvico la doppia decomposizione, ma rimane inalterato.

Il composto $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$ quando viene riscaldato a 150°-160° elimina acqua e svolge anidride carbonica. Se questa decomposizione si fa nel vuoto e quando lo sviluppo di CO_2 è cessato si continua il riscaldamento, allora distilla alla temperatura di 220°-225° ed alla pressione di 17 mm. di mercurio, un olio che si concreta subito in una massa butirrosa cristallina e nel matraccio rimane un piccolo residuo pecioso nero. La decomposizione e successiva distillazione si opera su 5 gr. di composto alla volta e la quantità di sostanza cristallina greggia che si ottiene è di circa 3 gr. La sua depurazione riesce facile; basta cristallizzarla un paio di volte dall'alcool a 95° bollente. L'analisi dimostra che questo composto ha la composizione espressa dalla formola $C_{13}H_{15}N_2BrO$ e che si è formato secondo l'equazione :

$$C_{14}H_{17}N_2BrO_4 = CO_2 + H_2O + C_{13}H_{15}N_2BrO$$

Però nella decomposizione devono contemporaneamente aver luogo delle reazioni secondarie, perchè 5 gr. di composto dovrebbero dare gr. 4,1 del nuovo prodotto invece di gr. 3, ed inoltre la determinazione dell'anidride carbonica che si svolge ha dato un leggero eccesso sulla quantità richiesta dalla soprascritta equazione.

Gr. 1 di sostanza ha dato gr. 0,157 di CO_2 mentre la quantità teorica sarebbe gr. 0,1235.

Le analisi dettero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2848 sostanza secca nel vuoto su ac. solforico CO_2 gr. 0,5511 H_2O gr. 0,1369.

II. Gr. 0,2176 sostanza secca a 100^0 CO_2 gr. 0,4243 H_2O gr. 0,1017.

III. Gr. 0,1504 richiesero cm.^{3} 5,1 soluz. $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$.

IV. Gr. 0,194 Azoto cm.^{3} 14 a 18^0 e 759 mm.

V. Gr. 0,2252 „ „ 15,8 a 22^0 e 759 mm.

Ossia in 100 p.:

	trovato					calc. p. $C_{13}H_{13}N_2BrO$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	52,77	53,18	—	—	—	52,88
H	5,33	5,19	—	—	—	5,08
Br	—	—	27,12	—	—	27,12
N	—	—	—	8,46	8,10	9,42

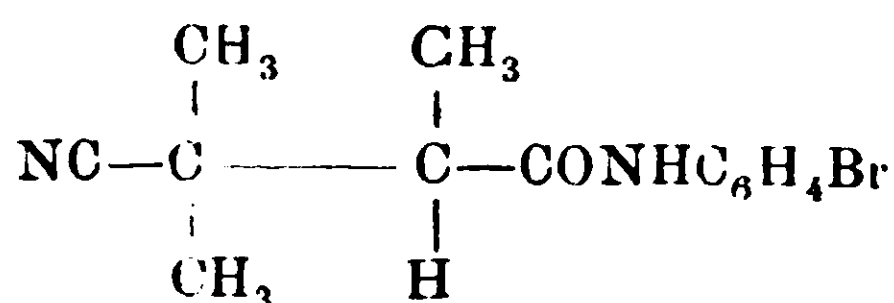
La deficienza trovata per l'azoto, è dovuta al fatto che il composto contiene il radicale CN come si vedrà in seguito.

La determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico del Beckmann, servendo come solvente l'alcool, dette il seguente risultato:

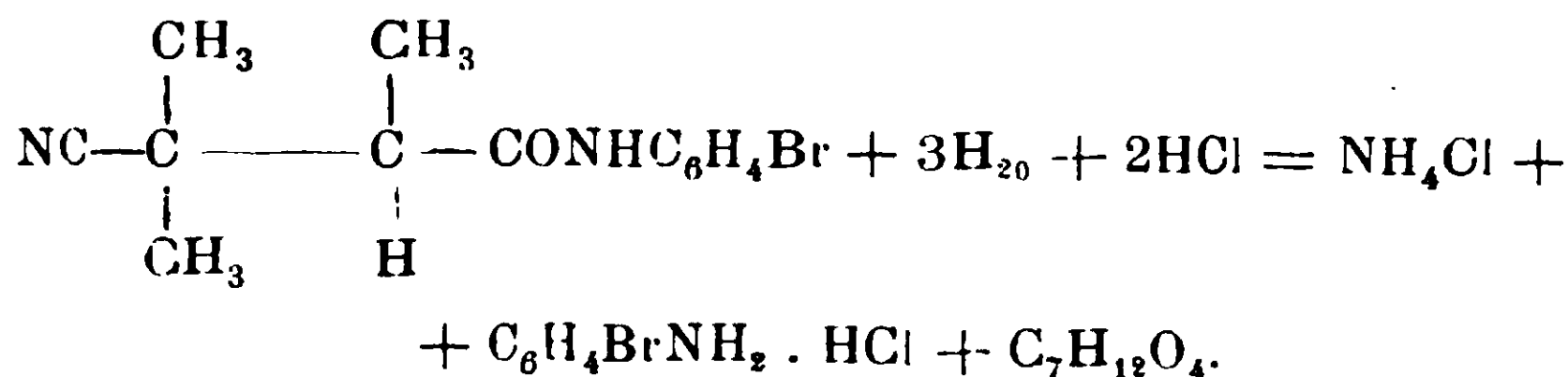
concentrazione	innalz. term	peso molecolare	
		trov.	calc.
3,3101	0,1	235	295
10,638	0,36	231	—

che dimostra la semplicità della molecola.

Il nuovo composto cristallizza in bei prismetti appiattiti di color bianco, splendenti, solubili nell'alcool caldo o nell'etere, poco nell'alcool freddo ed insolubili nell'acqua. Fonde alla temperatura di 139-140° (term. di Anschutz). Esso è nient'altro che la p-bromoanilide dell'acido metil-2-dimetil-3-cian-3-propanoico, rappresentato dalla formola di struttura

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & CH_3 \\
 & | & | \\
NC- & C \text{———} & C-CONHC_6H_4Br \\
 & | & | \\
 & CH_3 & H
\end{array}
$$

Difatti se si riscalda con soluzione acquosa di acido cloridrico psp. 1,19 in tubo chiuso a 110-120° per 6 ad 8 ore, esso si scinde nettamente in acido trimetilsuccinico, cloruro di ammonio e cloridrato di p-bromoanilina, cioè ha luogo quantitativamente la reazione rappresentata dalla seguente equazione:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & CH_3 \\
 & | & | \\
NC- & C \text{———} & C-CONHC_6H_4Br + 3H_{20} + 2HCl = NH_4Cl + \\
 & | & | \\
 & CH_3 & H
\end{array}
$$

$$+ C_6H_4BrNH_2 \,.\, HCl + C_7H_{12}O_4.$$

Per separare i diversi prodotti formatisi si operò nel modo seguente:

La soluzione acida diluita con egual volume di acqua per sciogliere i cloridrati formatisi, si estrasse ripetutamente con etere, che scioglie l'acido trimetilsuccinico. Difatti svaporato l'etere rimase un residuo cristallino, che ricristallizzato dall'acqua fondeva a 141-142° ed all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,227 di sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero gr. 0,4377 di CO_2 e gr. 0,1587 di H_2O.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,58	52,50
H	7,75	7,50

Il saggio alcalimetrico confermò essere un acido bibasico.

Gr. 0,343 richiesero cm.³ 17,6 di soluz. di NaOH contenente gr. 0,00959 di NaOH per 1 cm.³, mentre la quantità volumetrica calcolata di detta soluzione sarebbe stata cm.³ 17,8.

Inoltre la soluzione del sale sodico, convenientemente concentrata, dette con soluzione di cloruro di calcio il precipitato di trimetilsuccinato di calcio cristallizzato in belle squamette bianche splendenti, untuose al tatto e contenenti 3 mol. di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,3012 sale asciugato all'aria perdettero a 160° gr. 0,0643 H_2O e dettero gr. 0,0678 CaO.

	trovato	calcolato per $C_7H_{10}O_4Ca \cdot 3H_2O$
H_2O %	21,34	21,42
Ca	20,43	20,20.

Per riconferma si preparò ancora l'anilo acido, che fonde esattamente a 134-135° (¹), e che all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1465 sostanza dettero cm.³ 8 di azoto a 17° ed a 751 mm.

	trovato	calcolato per $C_5H_{10}\begin{cases}CONHC_6H_5\\CO_2H\end{cases}$
N %	6,26	5,95.

La parte acquosa acida, separata dall'estrazione con etere, venne svaporata a bagno maria; rimase per residuo una miscela di cloridrato di ammoniaca, riconosciuto qualitativamente e di cloridrato di p-bromoanilina. Da quest'ultimo venne messa in libertà la base con idrato sodico ed estratta con etere e la soluzione eterea trattata con soluzione alcoolica di acido ossalico. L'ossalato precipita in belle laminette bianche di splendore madreperlaceo, e siccome non ho trovato descritto questo sale, l'ho preparato direttamente nello stesso modo. Tutti e due i campioni hanno le stesse proprietà fisiche e riscaldati in tubicino di vetro fondono decomponendosi a 160°.

(¹) Liebig's Ann., T. 285, p. 229.

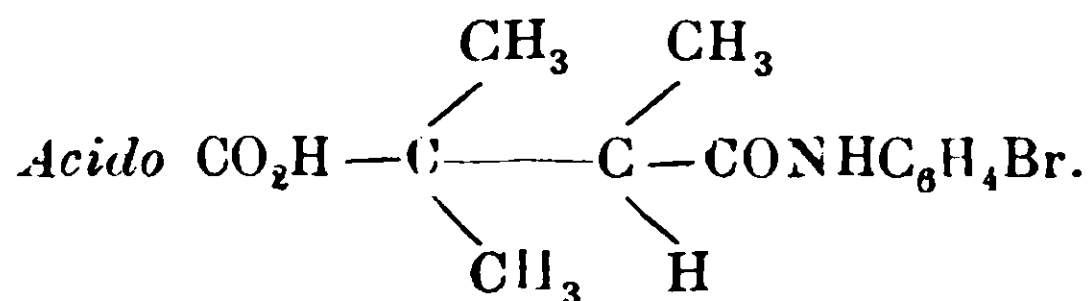
L' analisi dell' ossalato dal nitrile dette il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C_6H_4BrNH_2C_2H_2O_4$
N %	5,38	5,34.

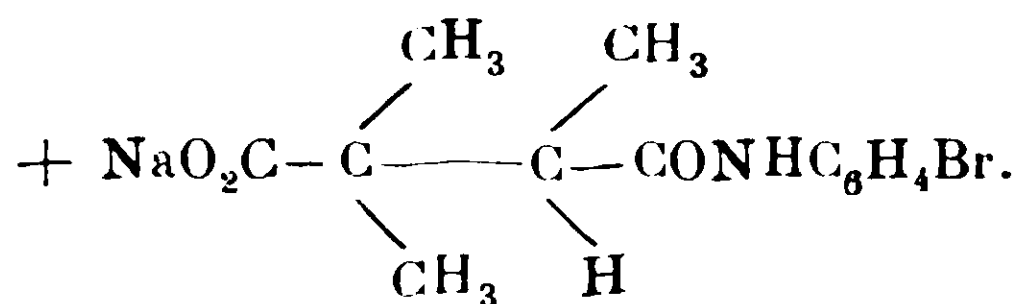
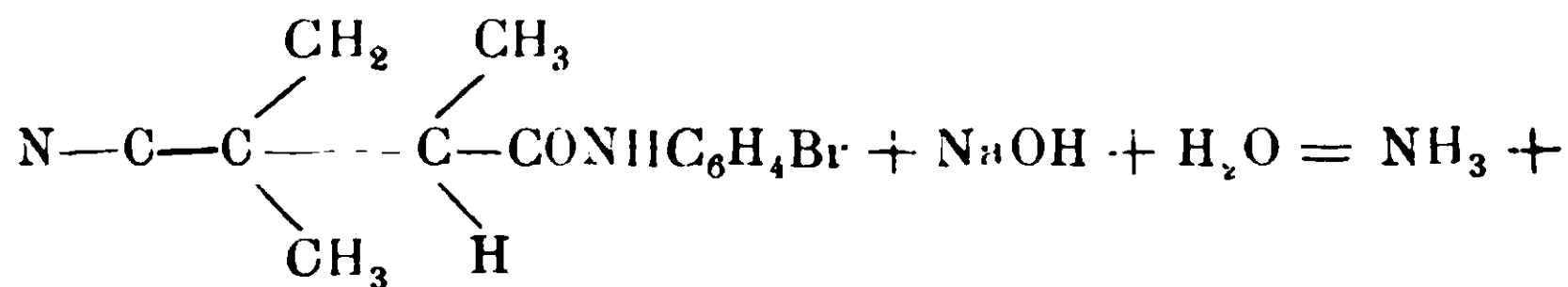
La p.bromoanilina messa in libertà dall' ossalato fonde a 63° e contiene:

	trovato	calcolato per $C_6H_4BrNH_2$
N %	8,08	8,12.

Ho un' altra prova che il composto ottenuto è veramente il nitrile, perchè sono riuscito ad ottenere coll' idrolisi l'

$$\textit{Acido}\quad CO_2H-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-CONHC_6H_4Br.$$

Gr. 2 di nitrile si addizionarono di cm.^{3} 6,8 di soluzione normale di idrato sodico, cioè nelle proporzioni richieste dall' equazione:

$$N{-}C{-}\overset{CH_2}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-CONHC_6H_4Br + NaOH + H_2O = NH_3 +$$

$$+ NaO_2C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-CONHC_6H_4Br.$$

Si diluì il tutto con 25 cm.^{3} di acqua e si fece bollire a ricadere per 6 ad 8 ore. Man mano che la sostanza va sciogliendosi si svolge ammoniaca e lo sviluppo cessa quando tutta la sostanza

è disciolta. La soluzione acquosa raffreddata e filtrata dà una piccolissima quantità di sostanza cristallizzata in fini aghi, si acidifica con acido cloridrico, che fa depositare una sostanza glutinosa, che però stando sott'acqua diventa dura e cristallina. Si filtra, si asciuga fra carta, si dissecca nel vuoto sull'acido solforico, indi si scioglie nell' etere acetico bollente e la soluzione si addiziona di egual volume di etere di petrolio (80-100°). Col raffreddamento cristallizza il nuovo acido, che all'analisi dette i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1784 sostanza secca nel vuoto su ac. solforico dettero gr. 0,3241 CO_2 e gr. 0,0875 H_2O.

II. Gr. 0,319 dettero cm.^{3} 13 azoto a 17° e 762 mm.

III. Gr. 0,2275 dettero cm.^{3} 9 azoto a 15° e 755 mm.

	trovato			calcolato per $C_{13}H_{16}BrNO_3$
	I.	II.	III.	
C	49,56	—	—	49,68
H	5,44	—	—	5,09
N	—	4,70	4,59	4,45

Questo acido cristallizza in piccoli aghi prismatici aciculari, bianchi. È insolubile nell' acqua anche a caldo; solubile nell' alcool, nell' etere e nell' etere acetico. Fonde a 125°-126° (term. di Anschutz).

Ho tentato di preparare il sale baritico di quest' acido, perciò l' ho disciolto a caldo in un leggero eccesso di idrato baritico ed eliminato l' eccesso con corrente di anidride carbonica. Si ebbe col passaggio del gas un abbondante precipitato e nella soluzione acquosa si riscontrò solo traccia di bario. Il precipitato cede all'alcool bollente una sostanza cristallizzata che all' analisi dette il seguente risultato:

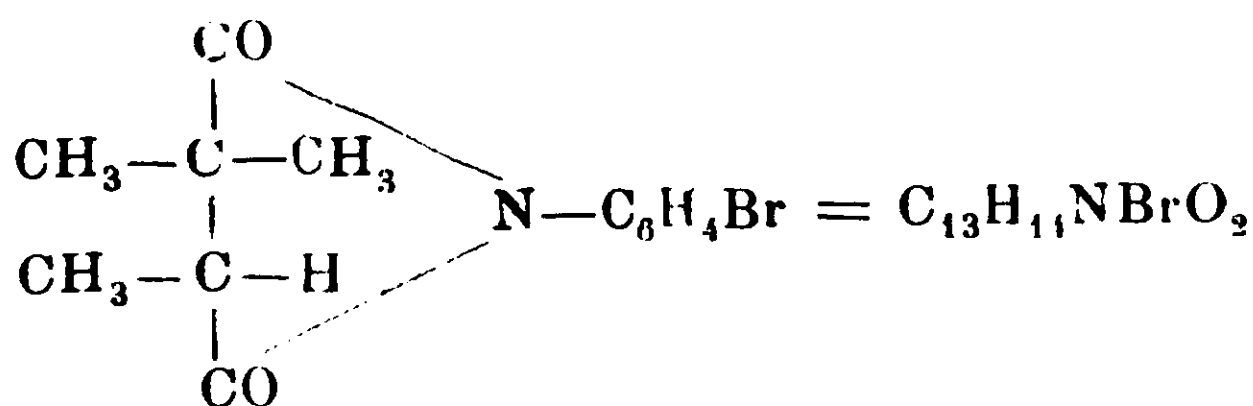
I. Gr. 0,1554 sostanza secca nel vuoto su ac. solforico dettero gr. 0,3018 CO_2 e gr. 0,0705 H_2O.

II. Gr. 0,2111 sostanza secca nel vuoto su ac. solforico dettero gr. 0,4107 CO_2 e gr. 0,0944 H_2O.

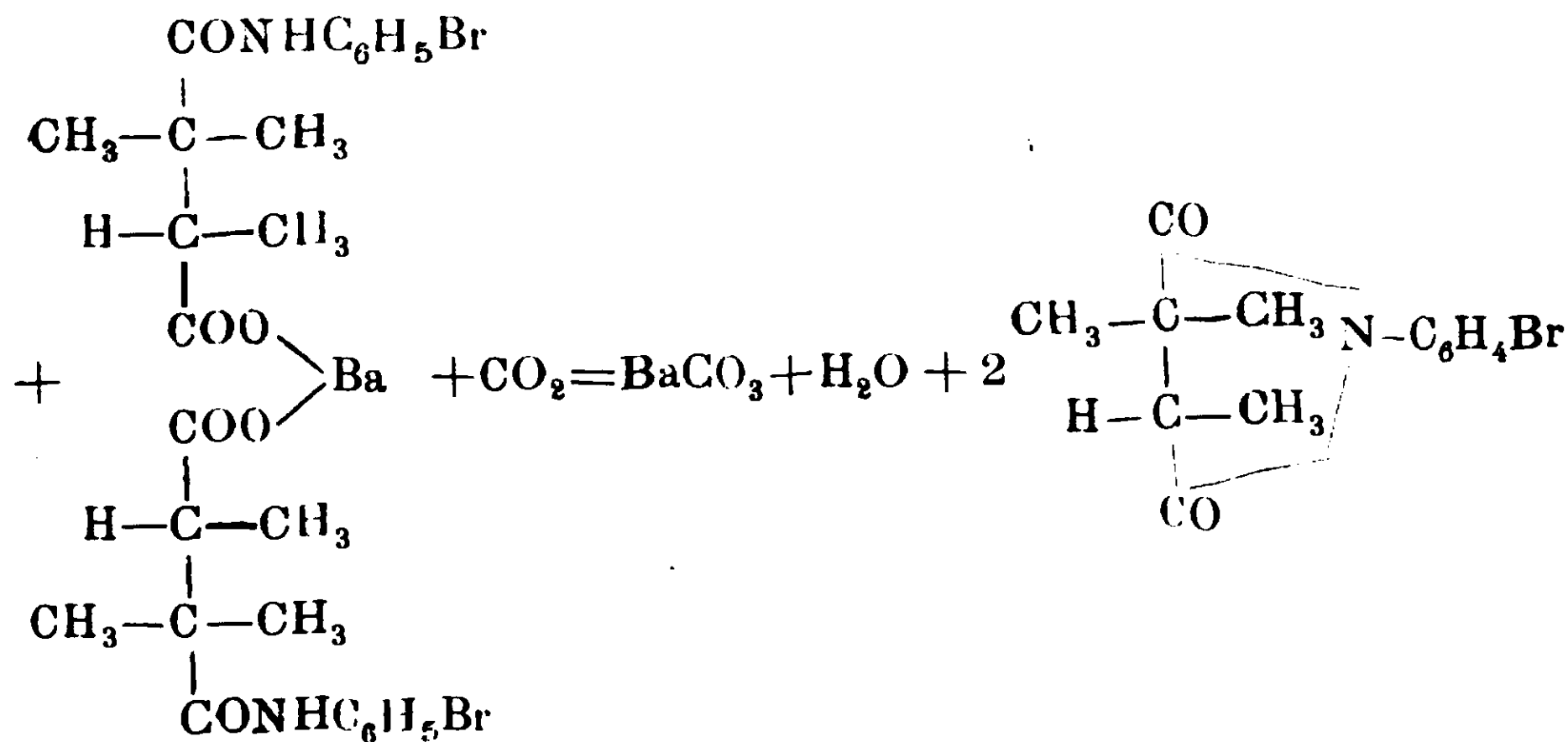
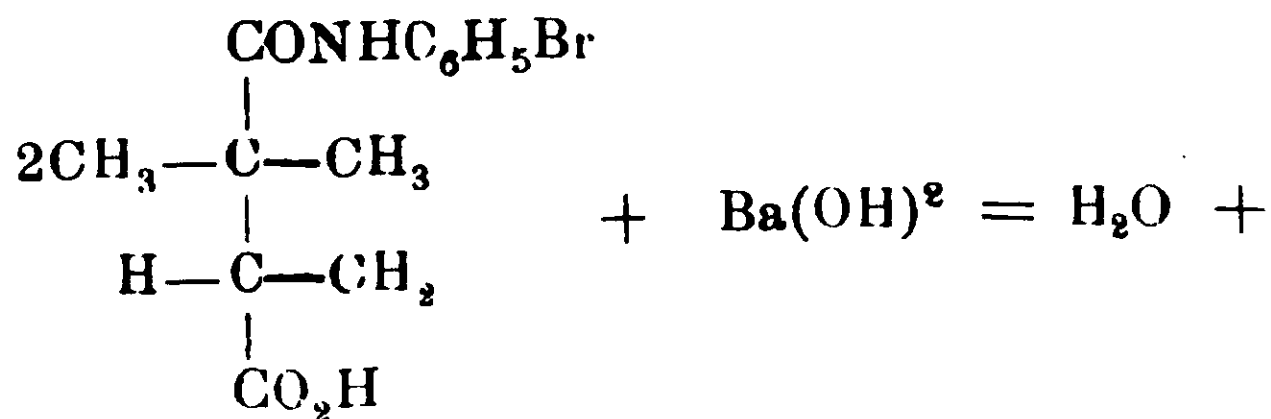
III. Gr. 0,1275 richiesero cm.^{3} 4,35 soluz. $^N/_{10}$ $AgNO_3$.
IV. Gr. 0,289 dettero cm.^{3} 11,8 azoto a 16^0 e 753 mm.
Ossia in 100 parti:

	trovato				calcolato per $C_{13}H_{14}NBrO_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	52,96	53,05	—	—	52,70
H	5,04	4,96	—	—	4,72
Br	—	—	27,29	—	27,03
N	—	—	—	4,72	4,72.

Questa sostanza è il composto

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-H \\ | \\ CO \end{matrix} > N-C_6H_4Br = C_{13}H_{14}NBrO_2$$

che prende origine secondo il ciclo d'equazioni seguenti:

$$2\begin{matrix} CONHC_6H_5Br \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + Ba(OH)^2 = H_2O +$$

$$+ \begin{matrix} CONHC_6H_5Br \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ COO \\ \\ COO \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CONHC_6H_5Br \end{matrix} > Ba + CO_2 = BaCO_3 + H_2O + 2 \begin{matrix} CO \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ CO \end{matrix} > N-C_6H_4Br$$

Questa nuova sostanza cristallizza dall' alcool in piccoli aghetti bianchi, splendenti, insolubili nell' acqua, poco solubili nell' alcool freddo, solubili nell'alcool bollente e nell'etere. Fonde a 130°-131°. (term. di Anschutz).

Per completare la ricerca su questo supposto bromofenilidrazone ho studiato i prodotti di idrogenazione.

Si sciolsero gr. 5 del prodotto in gr. 50 di alcool assoluto ed alla soluzione bollente si aggiunse poco a poco gr. 5 di sodio tagliato in piccoli pezzi. Si formò del bromuro di sodio, che dopo un po' di tempo dell' azione si depositò sotto forma di polvere cristallina; durante l' idrogenazione non mi fu dato osservare un sensibile sviluppo di ammoniaca. Completata l' aggiunta del sodio, si diluì la massa con pochi centimetri cubici di acqua e si distillò l' alcool. Il residuo si sciolse in acqua e si estrasse con etere.

La soluzione eterea si agitò con acido cloridrico diluito e la soluzione cloridrica, svaporata, lasciò per residuo il cloridrato di anilina che si depurò sciogliendolo in alcool assoluto e riprecipitandolo con etere.

L' analisi dimostrò la sua composizione:

	trovato	calcolato per $C_6H_5NH_2,HCl$
N %	10,90	10,81.

Inoltre venne messa in libertà l' anilina e se ne verificarono le reazioni cromatiche caratteristiche.

La soluzione acquosa alcalina si decompose con acido cloridrico. L' aggiunta dell' acido fa diventare torbido il liquido per deposito di un po' di materia resinosa; si estrasse il tutto ripetute volte con gran volume di etere. Distillato l' etere rimase un residuo siropposo bruno, che col riposo cristallizza. Si comprime la parte cristallina fra carta e poi si ricristallizza diverse volte dall' etere acetico bollente. Si ha così un prodotto cristallino bianchissimo, che all' analisi dette i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2026 sostanza secca a 100° dettero gr. 0,4193 CO_2 e gr. 0,1398 H_2O.

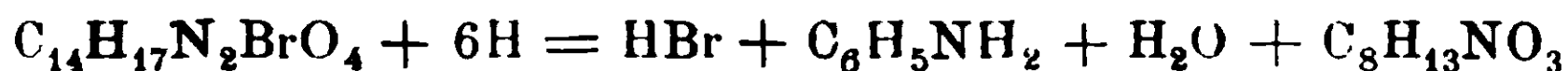
II. Gr. 0,1883 sostanza secca a 100° dettero gr. 0,3892 CO_2 e gr. 0,1309 H_2O.

III. Gr. 0,2415 sostanza secca a 100° dettero azoto cm.^{3} 16,8 a 16° e 754 mm.

Ossia in 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{13}NO_3$
	I.	II.	
C	56,41	56,34	56,13
H	7,66	7,72	7,60
N	8,04	--	8,18

L'idrogenazione è adunque avvenuta secondo l'equazione:

$$C_{14}H_{17}N_2BrO_4 + 6H = HBr + C_6H_5NH_2 + H_2O + C_8H_{13}NO_3$$

Questa nuova sostanza cristallizza dall'etere acetico in piccoli cristalli prismatici bianchi, poco solubili nell'acqua fredda, di più nella caldo, solubili nell'alcool e nell'etere. Fonde alla temperatura di 189°-190°, però a 184° comincia a rammollirsi. È un acido monobasico, come lo dimostra la seguente determinazione alcalimetrica:

Gr. 0,1403 di sostanza secca a 100° richiesero per la saturazione, servendosi della fenolftaleina per indice, cm.^{3} 3,40 di una soluzione di idrato sodico contenente per ogni cm.^{3} gr. 0,00959 di idrato. La quantità teorica per un acido monobasico sarebbe stata di cm.^{3} 3,42.

Ho provato se un eccesso di idrato sodico avrebbe idratato il composto; perciò alla soluzione neutra, prima ottenuta, ho aggiunto altri cm.^{3} 3,4 della stessa soluzione di idrato sodico, ed ho fatto bollire a ricadere per 4 ore. La soluzione rimase sempre colorata, e rititolando con acido cloridrico decinormale l'alcali rimasto libero, l'ho trovato corrispondente a cm.^{3} 3,3 di idrato sodico, cioè la quantità adoperata in eccesso.

L'etere etilico dell'acido $C_8H_{12}O_5$ non reagisce colla p-bromofenilidrazina come lo dimostra la seguente esperienza:

Gr. 1,9 di p-bromofenilidrazina si sciolsero a freddo nella quantità sufficiente di etere secco e la soluzione si addizionò di gr. 2,4 di etere etilico dell'acido $C_8H_{12}O_5$ e si abbandonò il tutto alla temperatura ordinaria per 8 giorni. La soluzione rimase limpida; non si osservò deposito di sostanza cristallina, nè separazione di acqua. Si agitò in seguito colla quantità teorica di acido cloridrico normale e la parte acquosa svaporata, lasciò un residuo di cloridrato di p-bromofenilidrazina pesante gr. 2,25, mentre gr. 1,9 di p-bromofenilidrazina ne danno teoricamente gr. 2,27. Dalla soluzione eterea venne svaporato l'etere nel vuoto ed il residuo liquido, colorato in rosso, venne sottoposto alla distillazione a pressione ridotta. Distillò fra 187°-189° alla pressione di 70 mm. di mercurio; il distillato pesava gr. 2,25 e l'analisi dimostrò che era l'etere primitivo inalterato.

	trovato	calcolato $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)^2$
C %	58,74	59,01
H „	8,22	8,18

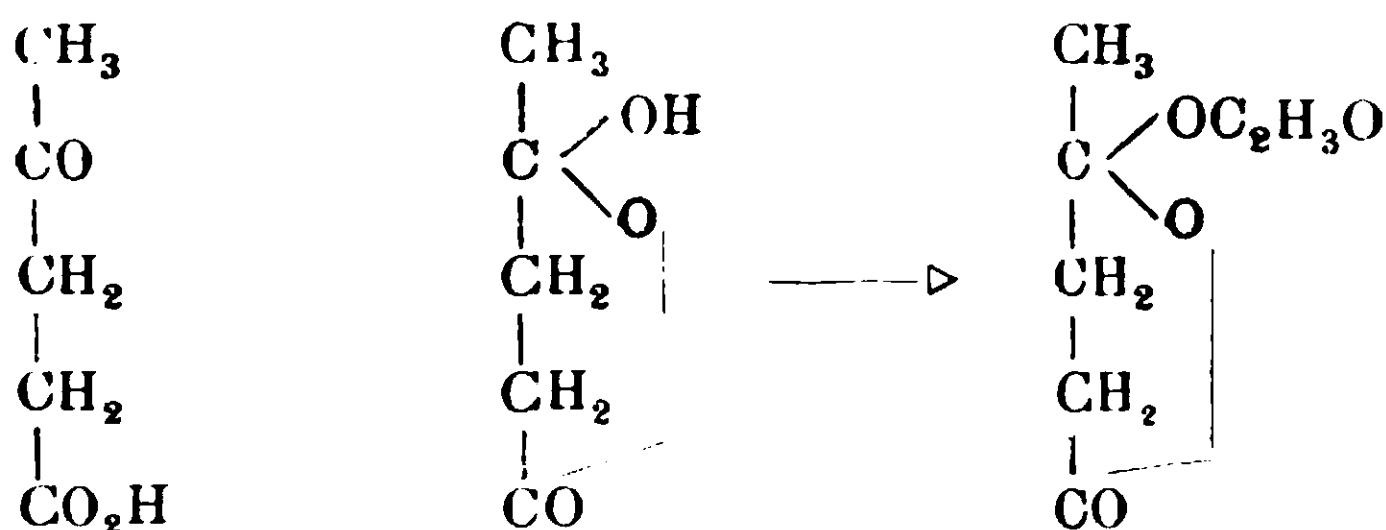
Parimenti l'etere etilico dell'acido $C_8H_{12}O_5$ non reagisce coll'idrossilamina. Quantità molecolari di quest'etere, cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, mantenute disciolte mediante alcool metilico acquoso, si fecero bollire a ricadere per 5 a 6 ore. Dopo il raffreddamento, non essendosi depositata sostanza cristallina, si distillò l'alcool, ed il residuo, addizionato di acqua, si estrasse con etere. Svaporato l'etere rimase un olio che distillò a 185° alla pressione di 60 mm. e che l'analisi dimostrò essere l'etere primitivo inalterato.

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_5(C2H_5)^2$
C %	58,35	59,01
H „	8,19	8,18

La quantità di etere riottenuta era la stessa di quella adoperata, dimodochè si conclude con certezza che non è avvenuta alcuna reazione.

Azione dell' anidride acetica sull' acido $C_8H_{12}O_5$.

È conosciuto dalle ricerche di Bredt [1] che l' acido levulinico, tipo degli acidi γchetonici, può, reagendo coll' anidride acetica, dare origine ad un derivato acetilico e dalla formazione del medesimo questo chimico si crede autorizzato a ritenere l' acido levulinico un' idrossilattone e non un acido chetonico, come è ritenuto dalla maggior parte dei chimici e come è dimostrato dalla formazione di un' ossima e di un idrazone. I due schemi seguenti rappresentano le due ipotesi:

$$\begin{array}{lcl}
CH_3 & CH_3 & & CH_3 \\
| & |\ \diagup OH & & |\ \diagup OC_2H_3O \\
CO & C & & C \\
| & |\ \diagdown O & & |\ \diagdown O \\
CH_2 & CH_2 & \longrightarrow & CH_2 \\
| & | & & | \\
CH_2 & CH_2 & & CH_2 \\
| & | & & | \\
CO_2H & CO & & CO
\end{array}$$

La bibasicità dell' acido $C_8H_{12}O_5$ rende più probabile la presenza di due catene carbossiliche, ma d' altra parte la formazione del prodotto di addizione della p-bromofenilidrazina indicherebbe appunto il comportamento dei lattoni, che come si sa da esperienze di W. Wislicenus [2] hanno la proprietà di addizionare la fenilidrazina. Ho perciò creduto necessario di sperimentare quale azione eserciti l' anidride acetica sull' acido $C_8H_{12}O_5$. A priori si può prevedere che se l' acido in questione è un vero acido bibasico, l' azione dell' anidride acetica si dovrà esplicare colla formazione dell' anidride dell' acido $C_8H_{12}O_5$; se invece l' acido è un idrossilattone si potrà avere un derivato acetilico. L' esperienza venne eseguita nel modo seguente:

Gr. 5 di acido $C_8H_{12}O_5$ si riscaldarono in tubo chiuso per 8 a 10 ore in bagno d' acqua in piena ebollizione con 5 cm.^{3} di ani-

(1) Liebig's Annalen. T. 236, pag. 225-256-314.

(2) Berichte Berl., T. 20, p. 401.

dride acetica. All'apertura del tubo non si notò pressione e distillando nel vuoto a bagno maria l'acido acetico formatosi e l'eccesso di anidride acetica, rimase una massa densa vischiosa, appena colorata in giallo-bruno, che col raffreddamento indurisce e si presenta come la colofonia. Questa massa si scioglie a caldo facilmente e completamente nel cloroformio ed addizionando alla soluzione calda volume eguale di etere di petrolio 80°-100° si separa, col raffreddamento, sotto forma di un olio, che con un disseccamento prolungato nella stufa ad acqua si concreta in una massa solida amorfa. Non sono riuscito ad ottenerla cristallizzata, nè secca, ma ho potuto dimostrare che questa sostanza è l'anidride dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

Prima di tutto per verificare che nel riscaldamento non fosse avvenuta qualche trasposizione molecolare, ho trattato una porzione di questa sostanza con acqua, nella quale si scioglie lentamente e stentatamente; ho perciò accelerato la soluzione colla quantità teorica di idrato sodico in modo da avere una soluzione perfettamente neutra e quindi ho riscaldato con leggero eccesso di soluzione al 30 % di cloruro di calcio. S'è depositato il sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca\ 2H_2O$ caratteristico, che ho analizzato.

Gr. 0,856 sale secco sull'acido solforico perdettero a 160° gr. 0,117 di H_2O.

Gr. 0,1803 sale secco a 160° dettero gr. 0,1086 $CaSO_4$.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_5Ca2H_2O$
H_2O	13,66	13,74
Ca	17,71	17,69.

Ho sciolto il resto della sostanza in benzolo caldo ed alla soluzione ho aggiunto un leggero eccesso di β-naftilamina, indi fatto bollire a ricadere per mezz'ora, poi diluito la massa con 5 a 6 volumi di etere, ed eliminato l'eccesso di naftilamina con acido cloridrico diluito. L'estratto etereo, lavato prima con aqua, venne in seguito agitato ripetutamente con soluzione di carbonato sodico al 10 % e le acque sodiche, liberate dall'etere, vennero acidifi-

cate con leggero eccesso di acido cloridrico. L'aggiunta dell'acido fa precipitare una sostanza bianca in fiocchi cristallini, che raccolta su filtro e lavata con acqua fredda fino ad eliminazione di cloruri, venne ricristallizzata dall' alcool diluito bollente.

All' analisi dette i seguenti risultati:

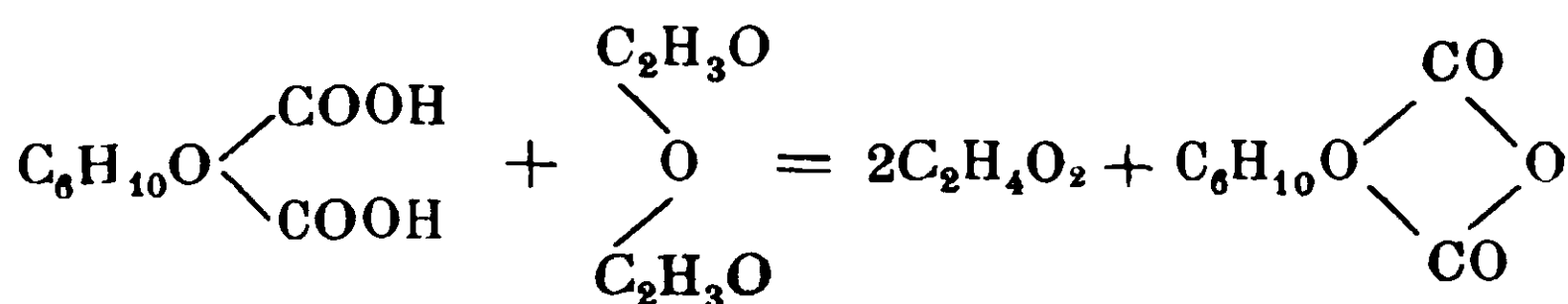
Gr. 0,161 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero grammi 0,4084 CO_2 e gr. 0,092 H_2O.

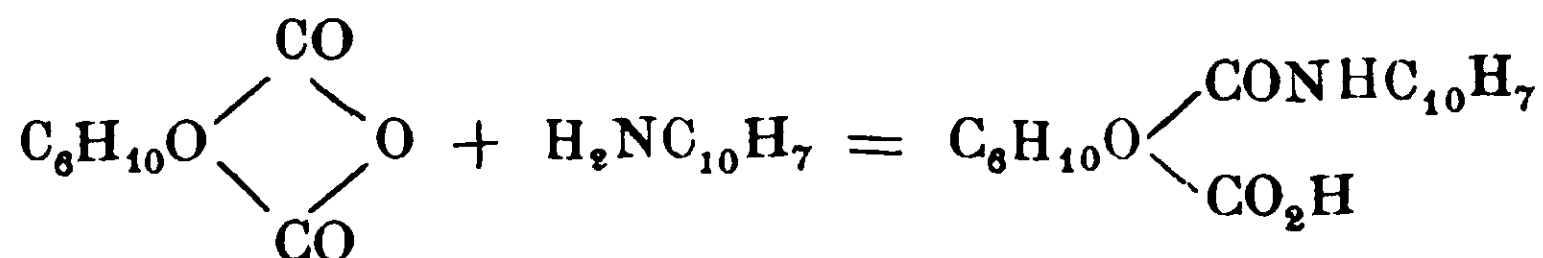
Gr. 0,2515 sostanza secca nel vuoto su acido solforico dettero cm.^{3} 9,7 di azoto a 20° e 761 mm.

In 100 parti:

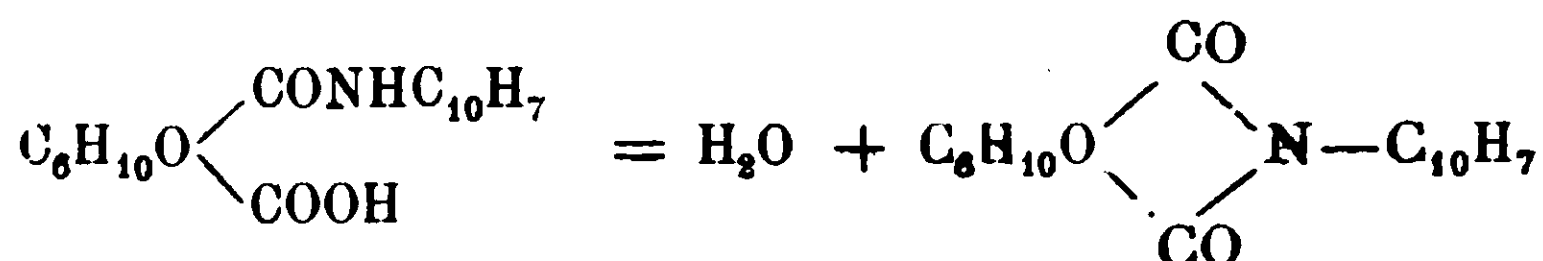
	trovato	calcol. per $C_6H_{10}O<^{CONHC_{10}H_7}_{CO_2H}$
C	69,13	69,00
H	6,34	6,07
N	4,40	4,47

La sostanza si scioglie sui carbonati alcalini ed è insolubile negli acidi, perciò è il β.naftiloacido derivante dall' anidride dell' acido $C_8H_{12}O_5$ e ne deduco che l' anidride acetica ha reagito secondo l' equazione

$$C_6H_{10}O<^{COOH}_{COOH} + O<^{C_2H_3O}_{C_2H_3O} = 2C_2H_4O_2 + C_6H_{10}O<^{CO}_{CO}>O$$

e successivamente per azione della β.naftilamina

$$C_6H_{10}O<^{CO}_{CO}>O + H_2NC_{10}H_7 = C_6H_{10}O<^{CONHC_{10}H_7}_{CO_2H}$$

Il naftiloacido cristallizza dall' alcool acquoso in belle laminette bianche, splendenti, untuose, che riscaldate in tubicino di vetro fondono, decomponendosi a 178°, cominciando a raggrumarsi a 168°.

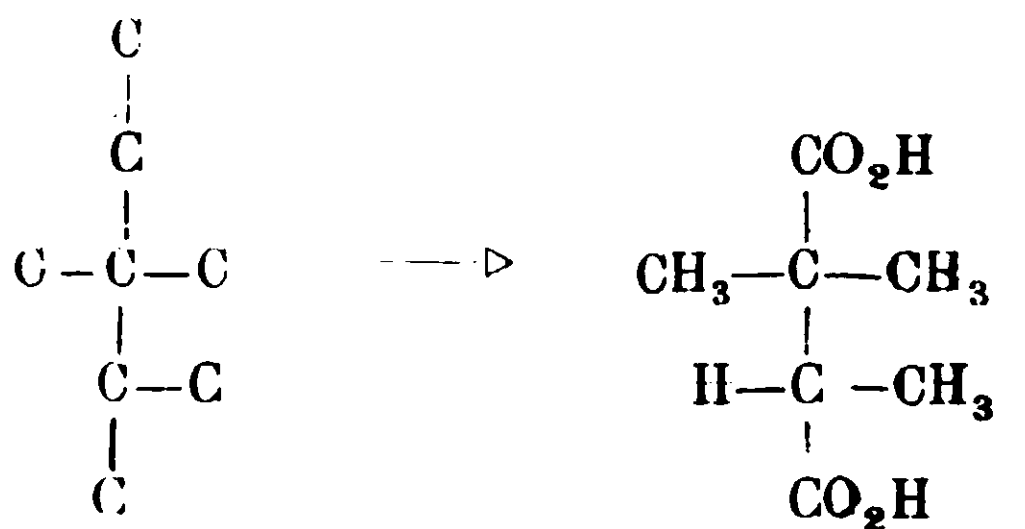
Riscaldato a 180° elimina acqua e si trasforma nella naftilimide corrispondente:

$$C_6H_{10}O\begin{matrix} \diagup CONHC_{10}H_7 \\ \diagdown COOH \end{matrix} = H_2O + C_6H_{10}O\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}N-C_{10}H_7$$

che ho potuto ottenere soltanto sotto forma di una resina colorata in rossastro, e sotto questa forma si deposita dai solventi ordinari. Che il riscaldamento abbia operato tale trasformazione e che la sostanza resinosa sia veramente l'imide, lo dimostra, oltre l'acqua eliminatasi e riconosciuta per tale, anche il fatto che la resina non è più solubile nei carbonati alcalini. Naturalmente la colorazione rossastra che assume l'imide indica una parziale decomposizione più profonda che ne altera la composizione e non avendola potuta depurare non l'ho analizzata

Costituzione dell' acido $C_8H_{12}O_5$.

Nel capitolo IV ho stabilito la struttura dello scheletro degli 8 atomi di carbonio di quest'acido, deducendola dalla costituzione dell'acido αββ-trimetilglutarico, che si ottiene sulla riduzione con acido jodidrico.

L'azione dell'acido bromidrico, che stacca nettamente dall'acido $C_8H_{12}O_5$ ossido di carbonio e dà acido trimetilsuccinico, prova in modo indiscutibile che in quest'acido $C_8H_{12}O_5$ i tre metili sono collegati con due atomi di carbonio contigui, per poter dare l'acido trimetilsuccinico.

$$\begin{array}{c} C \\ | \\ C \\ | \\ C-C-C \\ | \\ C-C \\ | \\ C \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Ac. trimetilsuccinico

Rimane ora a discutersi, basandosi sulle esperienze ed i risultati esposti in questo capitolo, quale sia l' aggruppamento degli atomi di ossigeno. Ritengo stabilito definitivamente che l' acido $C_8H_{12}O_5$ *è un acido bibasico*; il saggio alcalimetrico, gli eteri neutri, i sali alcalino terrosi, un sale acido di ammonio analizzato dal Tiemann [1] e l'azione dell'anidride acetica, che lo trasforma in anidride per doppia decomposizione, provano indubbiamente che quattro atomi di ossigeno sono concatenati nella molecola sotto forma carbossilica. Perciò il problema si semplifica e si riduce alla determinazione del modo di collegamento del quinto atomo di ossigeno che può essere sotto forma:

a) *ossidrilica*;

b) *ossidril-lattonica*, quantunque la presenza di due carbossili l'escluderebbe;

c) *carbonilo acetonico*, essendo escluso un carbonilo aldeidico per l'origine del composto;

d) *ossido alchilico*.

La costituzione *ossidrilica* può essere ammessa solo ammettendo che l' acido sia un derivato ciclico e questo ciclo può essere soltanto trimetilenico o tetrametilenico, tenendo conto del fatto, che colla riduzione e conseguente apertura del ciclo, deve dare acido α.ββ.trimetilglutarico. Sotto queste condizioni sperimentali si possono prevedere le sei forme seguenti a ciclo trimetilenico non tenendo conto delle possibili isomerie geometriche. Tutte queste forme possono dare coll'apertura del nucleo nel punto segnato, acido α.ββ.trimetilglutarico.

```
        I.                              II.

       COOH                            COOH
        |                               |
        C/OH                            C/OH
      /   \                           /    \
CH3—C———————C—COOH             CH3—C- - - - -CH2
    |       |                       |
   CH3     CH3                  H—C—CH3
                                    |
                                   COOH
```

[1] Loc. cit.

III.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C \diagup H \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3{-}C{-\!\!-\!\!-}CHOH \\ | \\ H{-}C{-}CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

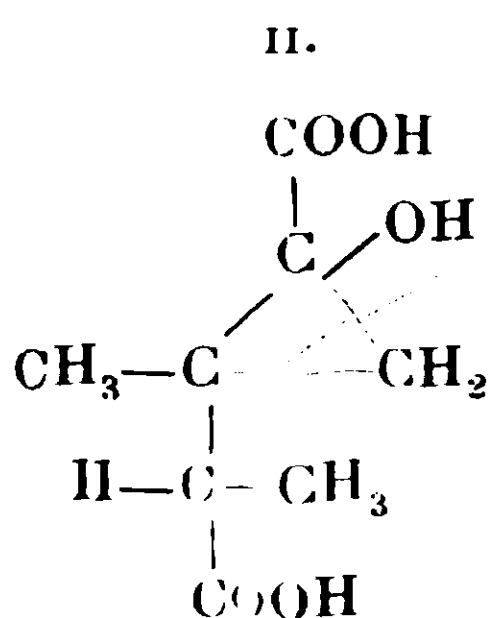
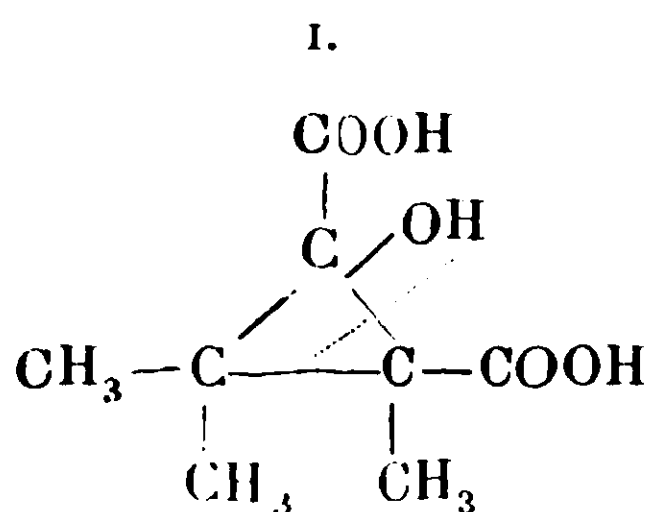
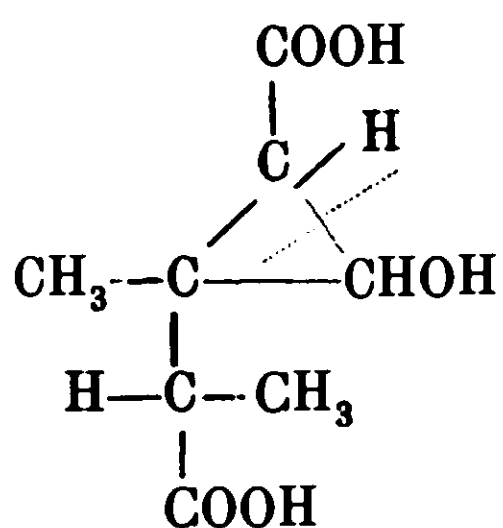
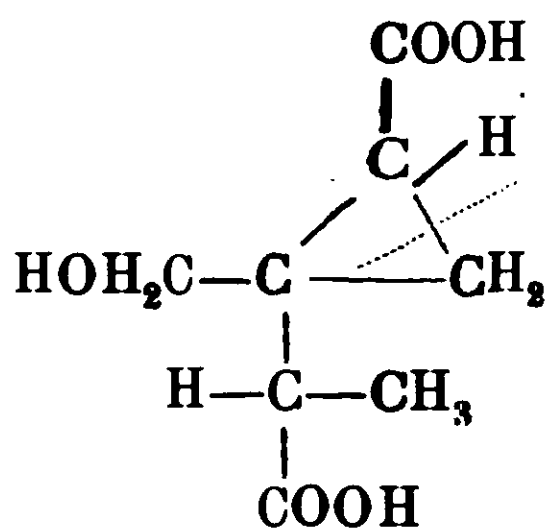
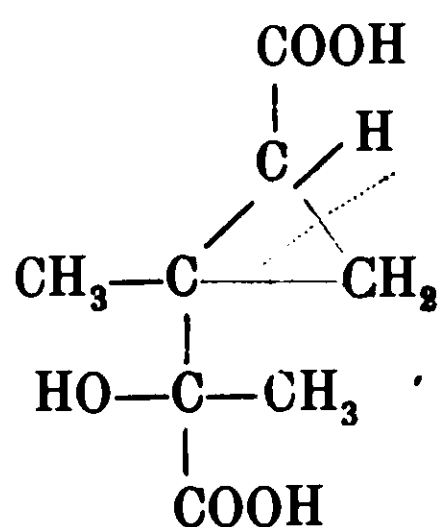
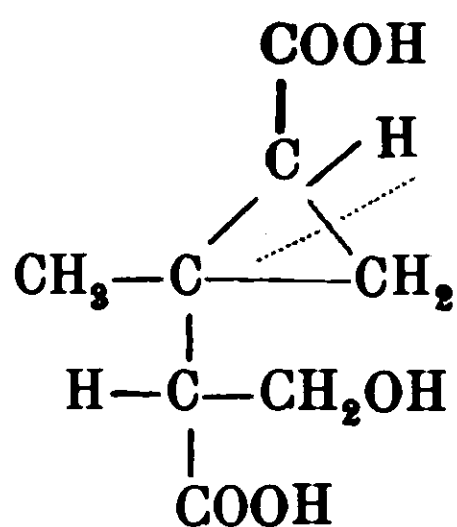
IV.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C \diagup H \\ \diagup \quad \diagdown \\ HOH_2C{-}C{-\!\!-\!\!-}CH_2 \\ | \\ H{-}C{-}CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

V.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C \diagup H \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3{-}C{-\!\!-\!\!-}CH_2 \\ | \\ HO{-}C{-}CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

VI.

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C \diagup H \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3{-}C{-\!\!-\!\!-}CH_2 \\ | \\ H{-}C{-}CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Le forme a ciclo tetrametililenico sono le tre seguenti:

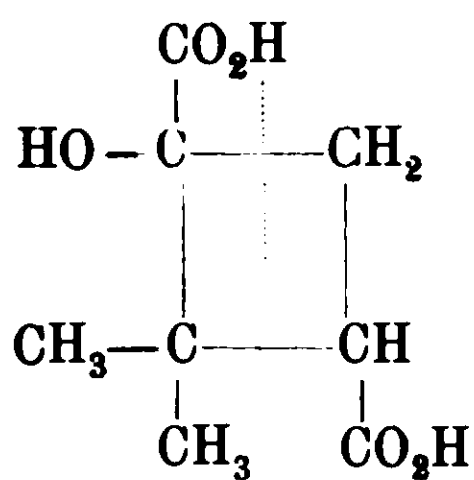
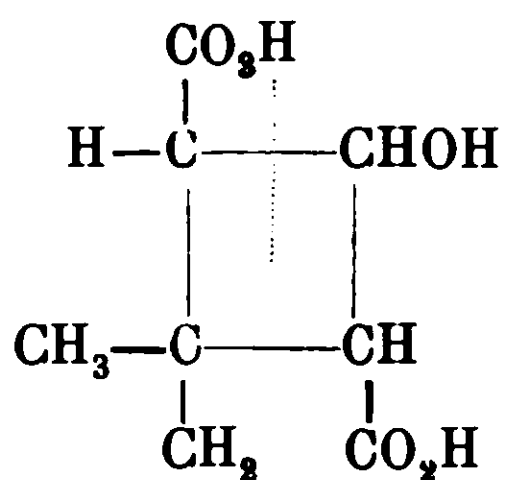
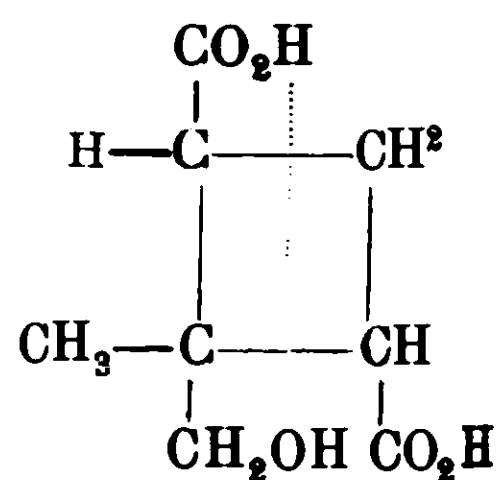
I.

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ HO{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CH_2 \\ | & & | \\ CH_3{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CH \\ | & & | \\ CH_3 & & CO_2H \end{array}$$

II.

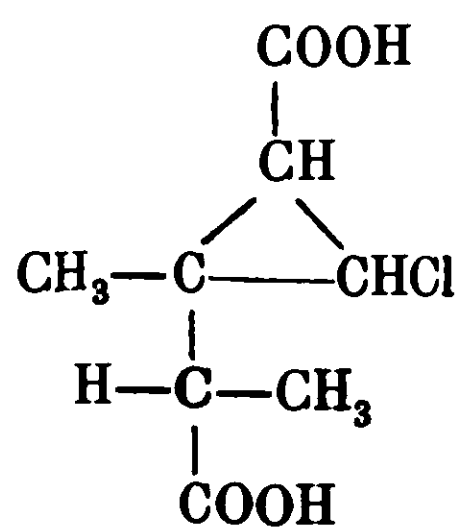
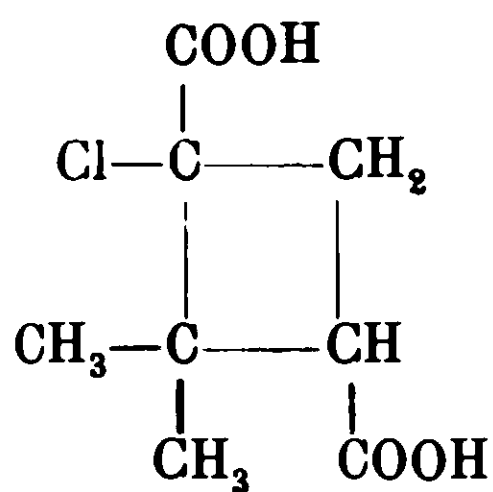
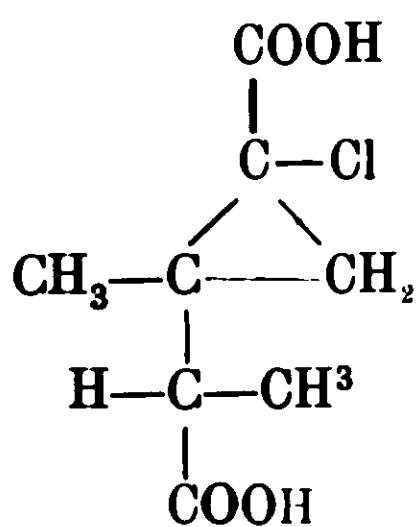
$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ H{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CHOH \\ | & & | \\ CH_3{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CH \\ | & & | \\ CH_2 & & CO_2H \end{array}$$

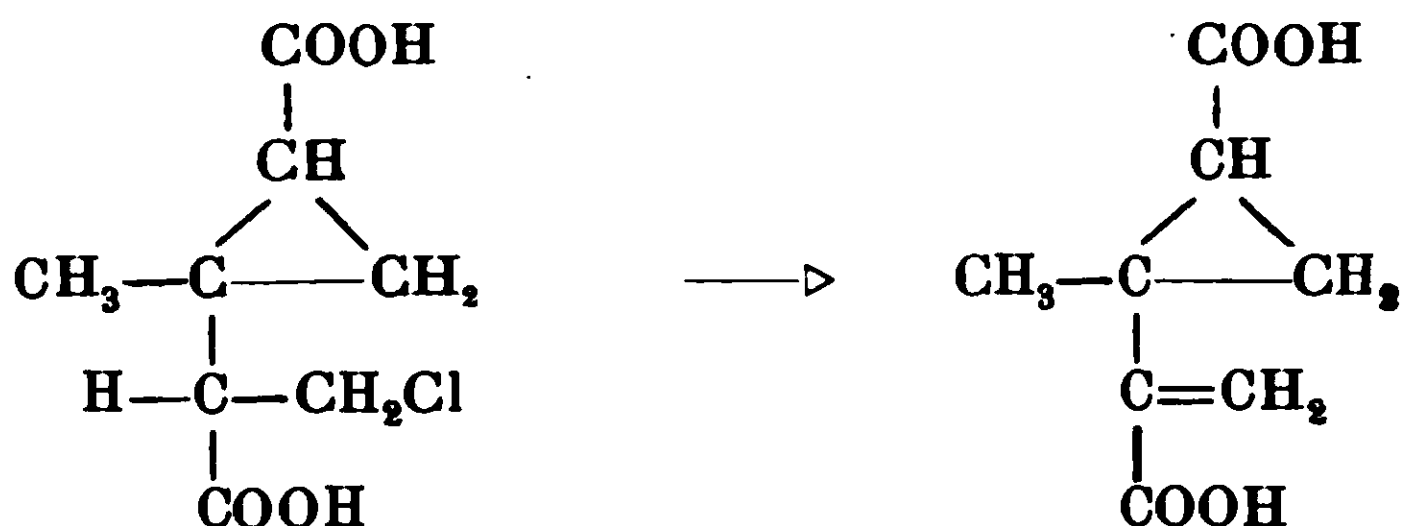
III.

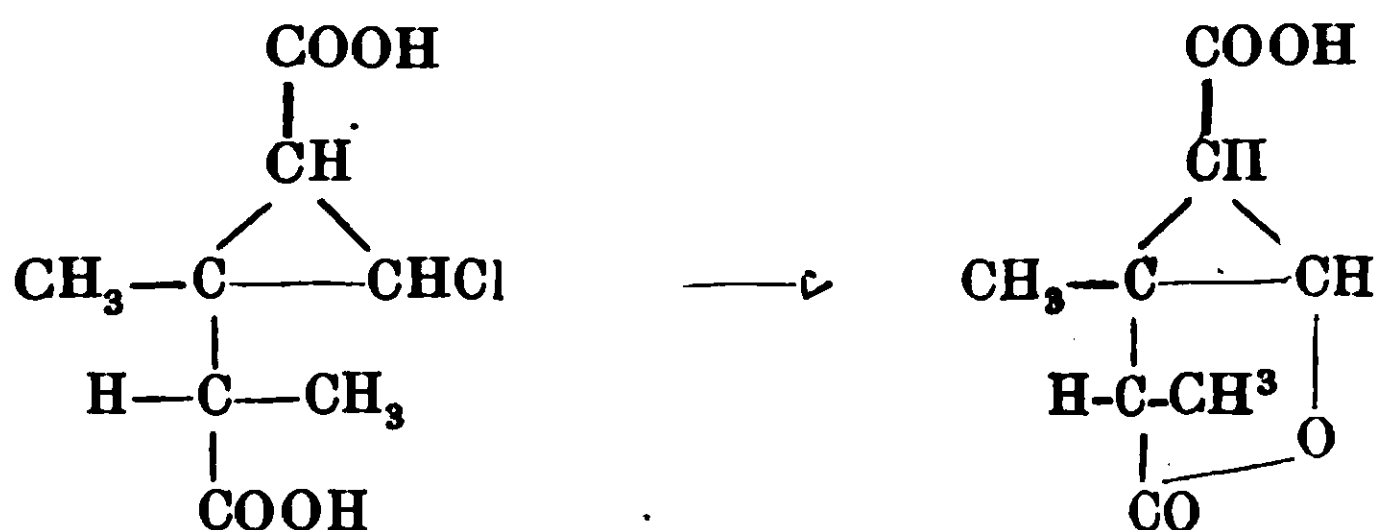
$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ H{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CH^2 \\ | & & | \\ CH_3{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CH \\ | & & | \\ CH_2OH & & CO_2H \end{array}$$

Ora tutte queste forme darebbero coi composti alogenati del fosforo, od acidi alogenati come ad esempio:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C{-}Cl \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3{-}C{-\!\!-\!\!-}CH_2 \\ | \\ H{-}C{-}CH^3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

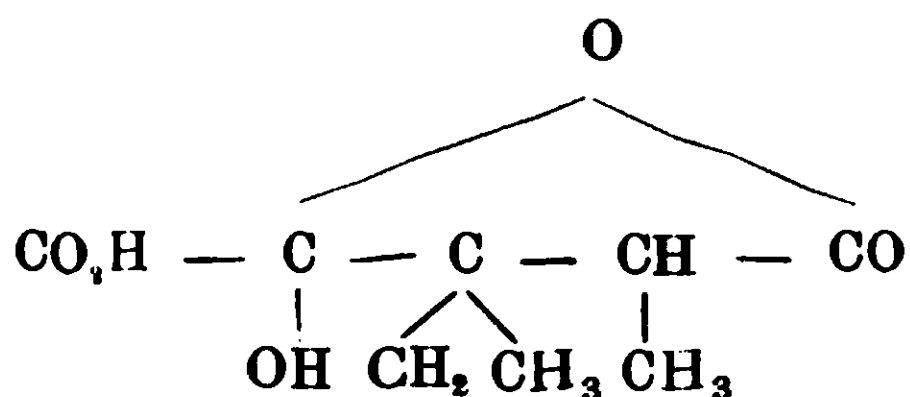
$$\begin{array}{ccc} & COOH & \\ & | & \\ Cl{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CH_2 \\ | & & | \\ CH_3{-}C & {-\!\!-\!\!-} & CH \\ | & & | \\ CH_3 & & COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3{-}C{-\!\!-\!\!-}CHCl \\ | \\ H{-}C{-}CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

od acidi non saturi come ad esempio :

```
         COOH                          COOH
          |                             |
          CH                            CH
         /  \                          /  \
CH3 —— C ———— CH2      ——>    CH3 —— C ———— CH2
        |                             |
   H —— C —— CH2Cl                    C = CH2
        |                             |
       COOH                          COOH
```

oppure acidi lattonici come ad esempio:

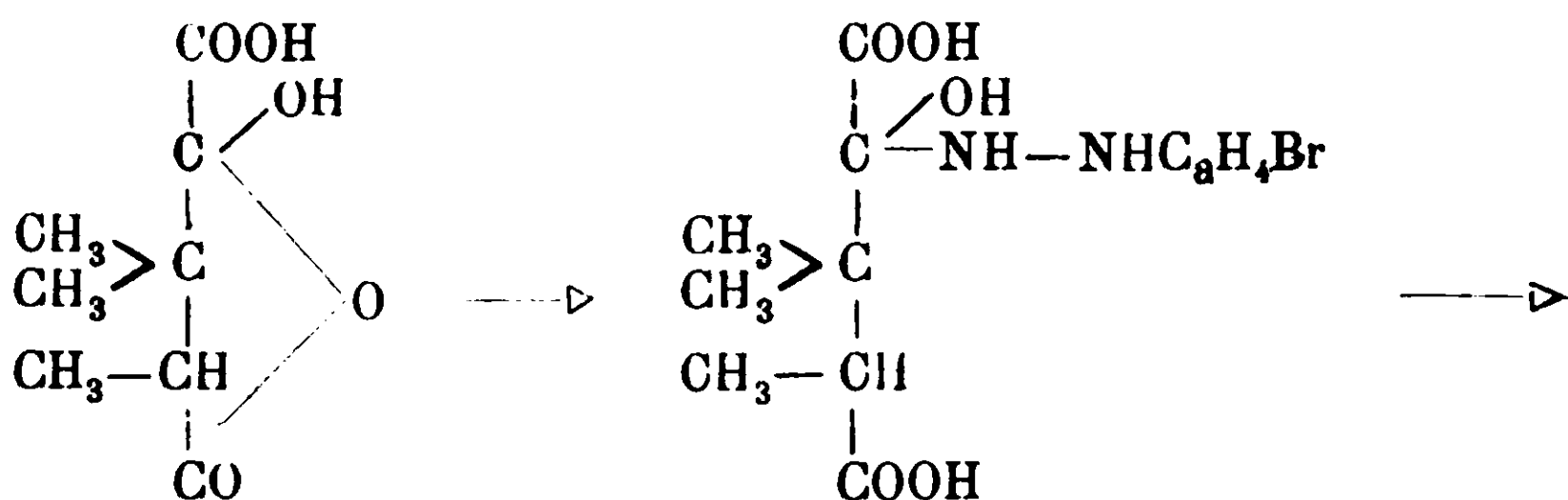
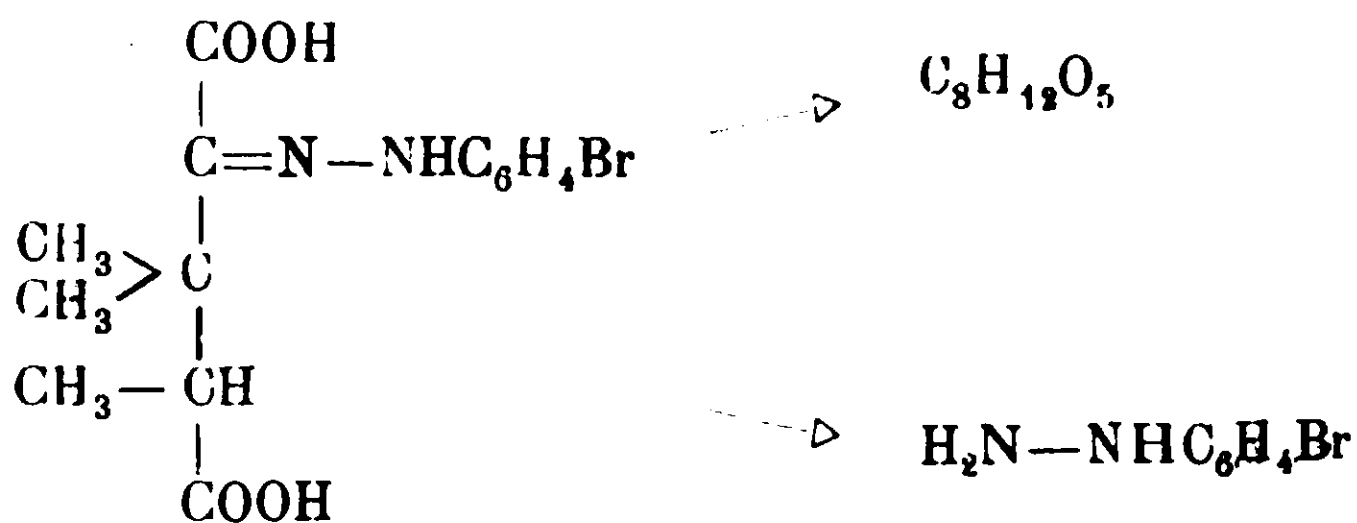
```
         COOH                          COOH
          |                             |
          CH                            CH
         /  \                          /  \
CH3 —— C ———— CHCl     ——>    CH3 —— C ———— CH
        |                             |       |
   H —— C —— CH3                   H-C-CH3    |
        |                             |       O
       COOH                           CO ____/
```

Invece l'esperienza insegna che l'acido $C_8H_{12}O_5$ non dà derivati alogenati, nè acidi non saturi, nè acidi lattonici; solo in piccola parte si decompone, per azione secondaria dell'idracido, dando acido trimetilsuccinico. Se si aggiunge poi che agitato con idrato sodico e cloruro di benzoile, rimane inalterato si può concludere, che esso è un acido a catena di carbonio aperta, come risulta dalla composizione, e che il quinto atomo di ossigeno *non è sotto forma di ossidrile.*

La costituzione *ossidril-lattonica* può essere espressa soltanto dallo schema :

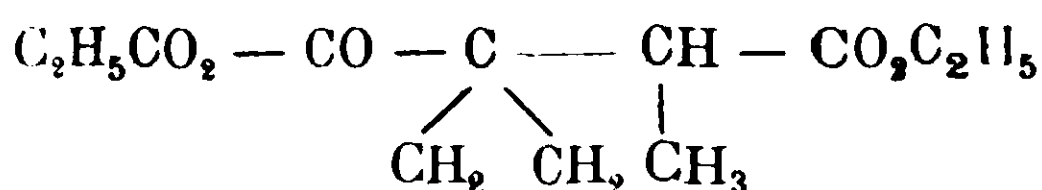
```
                        O
                 _______/ \_______
                /                 \
CO2H  —  C  —  C  —  CH  —  CO
         |    / \     |
        OH  CH2 CH3  CH3
```

e non trova appoggio nei fatti.

1. Perchè coll'anidride acetica non dà un acetilderivato, come fa l'acido levulinico, ma dà invece l'anidride, il che dimostra l'esistenza di due catene carbossiliche nell'acido in parola.

2. Perchè, anche ammesso che il prodotto di addizione della p-bromofenilidrazina, fosse dovuto alla rottura del legame lattonico, il composto che si genera in seguito con eliminazione di *una* molecola di acqua, dovrebbe essere un vero e proprio idrazone e rigenerare quindi coll' idrolisi la p-bromofenilidrazina, come fa il bromoidrazone dell'acido piruvico. Le seguenti formole spiegano i successivi passaggi:

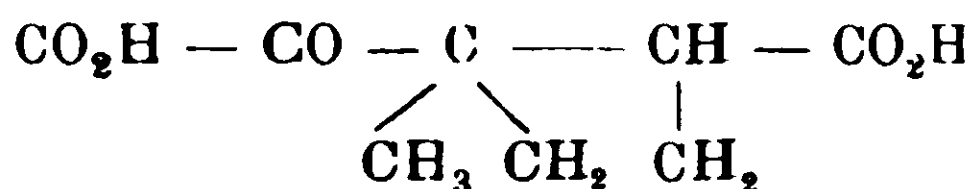
```
         COOH                        COOH
          |  /OH                      | /OH
          C<                          C<—NH—NHC8H4Br
          |     \                     |
CH3\              \         CH3\
CH3/> C            O  ——▷   CH3/> C                    ——▷
          |       /                   |
   CH3—CH      /               CH3—CH
          |  /                        |
         CO                          COOH
                                Prodotto d'addizione
```

```
            COOH
             |
             C=N—NHC6H4Br          ——▷  C8H12O5
             |
CH3\
CH3/> C
             |
      CH3— CH
             |                     ——▷  H2N—NHC6H4Br
            COOH

        bromoidrazone
```

3. Perchè l'etere dell'acido $C_8H_{12}O_5$, che deve necessariamente avere la formola di struttura

```
C2H5CO2 — CO — C —— CH — CO2C2H5
               / \    |
            CH2  CH2 CH3
```

non reagisce per niente nè coll'idrossilamina, nè colla p-bromofe-

nilidrazina, nè addiziona acido cianidrico, nè viene ridotto dall'alluminio amalgamato.

La costituzione *chetonica*, che può solo essere rappresentata dallo schema

$$
\begin{array}{l}
CO_2H - CO - C \;\text{———}\; CH - CO_2H \\
\quad\quad\quad\quad\;\; / \;\; \backslash \quad\quad | \\
\quad\quad\quad\; CH_3 \; CH_2 \;\; CH_2
\end{array}
$$

ed è quella sostenuta, senza appoggio di fatti, dal Tiemann e da E. Wagner [1] non trova per le ragioni anzidette una conferma nell'esperienza.

Difatti, ammessa questa funzione dell'atomo di ossigeno, non si trova la ragione perchè quest'acido chetonico non debba idrogenarsi, nè debba addizionare acido cianidrico, come fa l'acido studiato dal Carlinfanti, derivante dalla pinacolina e che presenta un aggruppamento simile. La mancanza di tutte queste reazioni *caratteristiche* mi autorizzano ad escludere assolutamente la *funzione chetonica* dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

Rimane per ultimo la funzione ad *ossido alchilico* che può essere espressa soltanto dai cinque seguenti schemi, dovendo soddisfare alla citata condizione di dare acido α-ββ-trimetilglutarico colla riduzione con acido jodidrico.

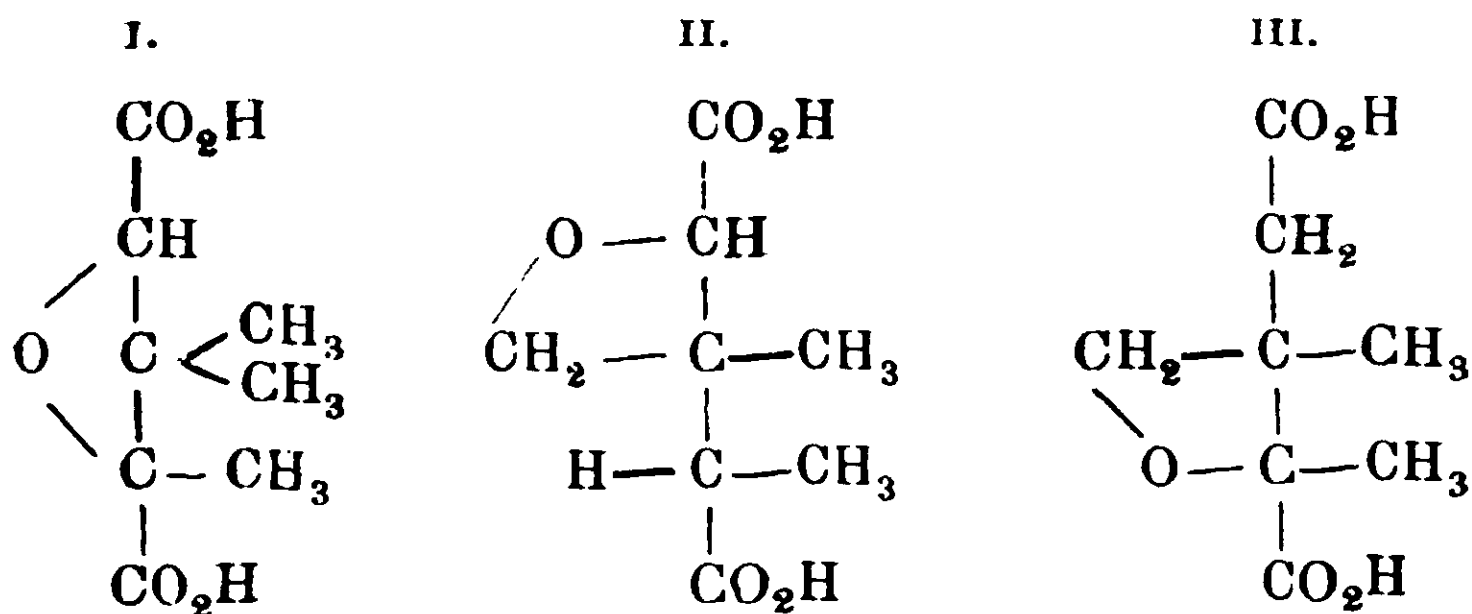
I.

$$
\begin{array}{l}
\quad CO_2H \\
\quad\;\; | \\
\quad\; CH \\
\;/ \quad | \\
O \quad C < {CH_3 \atop CH_3} \\
\;\backslash \quad | \\
\quad\; C - CH_3 \\
\quad\;\; | \\
\quad CO_2H
\end{array}
$$

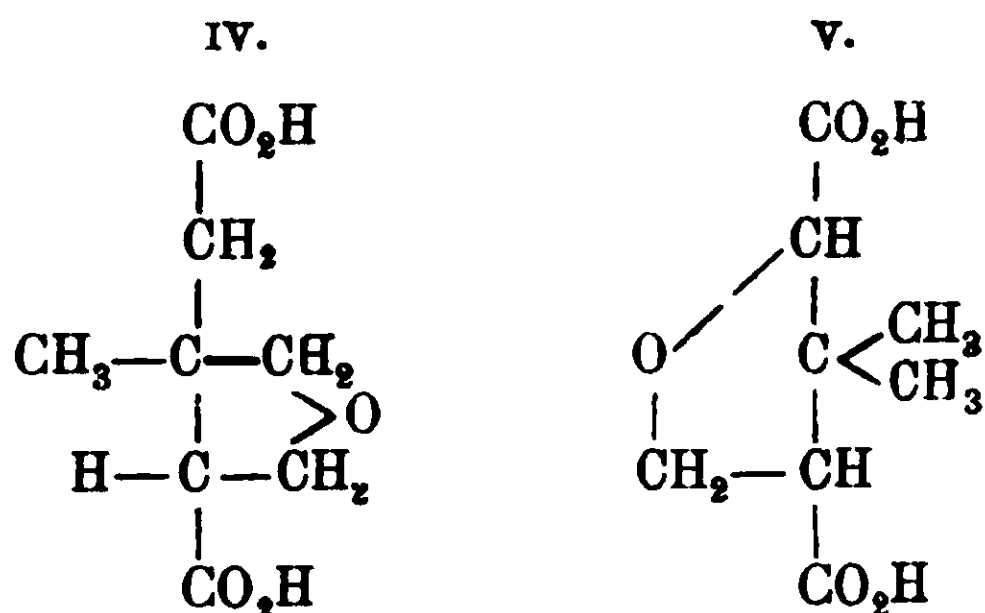
II.

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\quad\quad CO_2H \\
\quad\quad\quad\quad\quad | \\
\quad\quad O - CH \\
\quad\; / \quad\quad\;\; | \\
CH_2 - C - CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\; | \\
\quad\; H - C - CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\; | \\
\quad\quad\quad CO_2H
\end{array}
$$

III.

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\quad CO_2H \\
\quad\quad\quad\quad | \\
\quad\quad\quad CH_2 \\
\quad\quad\quad\quad | \\
CH_2 - C - CH_3 \\
\quad \backslash \quad\quad | \\
\quad\; O - C - CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad | \\
\quad\quad\quad CO_2H
\end{array}
$$

[1] Bul. Soc. chim. d. Paris, serie 3, t. 16, p. 1839.

IV. V.

```
         CO2H                    CO2H
          |                       |
         CH2                     ,CH
          |                   , ' |   ,CH3
CH3—C—CH2                  O'     C<
          |    >O              |     |   CH3
  H—C—CH2                     CH2—CH
          |                       |
         CO2H                    CO2H
```

I risultati ottenuti nello studio dell'azione dell'acido bromidrico, mi permettono subito di ridurre a *tre* le cinque forme isomeriche esprimenti questa funzione. Infatti l'azione dell'acido bromidrico si esplica, come risultato finale, con formazione di acido trimetilsuccinico ed eliminazione di ossido di carbonio. Il meccanismo di questa reazione si spiega logicamente ammettendo che dapprima l'acido bromidrico si addizioni e poi successivamente si elimini formando un acido α-γ-chetonico, che eliminando ossido di carbonio dà acido trimetilsuccinico. Ora solo i composti rappresentati dagli schemi I, II, V possono soddisfare alla condizione di dare un acido α-γ-chetonico, come si vede chiaramente dai seguenti passaggi :

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH \\ | \\ C \lt \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \\ | \\ C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} \quad (O \text{ bridging } CH \text{ and } C-CH_3)$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ O-C-H \\ | \\ CH_2-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C \\ | \\ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \gt C \quad O \\ | \\ H-C-CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$\longrightarrow \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ Br\,C-OH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Composto d'addizione

$$\longrightarrow HBr$$

$$\longrightarrow \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Acido α-γ-chetonico

$$\longrightarrow CO$$

$$\longrightarrow \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Acido trimetilsuccinico

La costituzione ad ossido alchilieo dell'acido $C_8H_{12}O_5$ viene dimostrata dal prodotto di addizione ch'esso forma colla p-bromofenilidrazina e confermata dalle trasformazioni che subisce questo prodotto. Si sa dalle ricerche di Melikow [1] e di altri chimici che i glicido-acidi addizionano facilmente molecole di ammoniaca, di anilina e di molti altri corpi, ed il meccanismo dell'addizione è sempre la trasformazione dell'ossigeno in ossidrile ed il residuo deidrogenato del corpo addizionante si collega coll'altro atomo di carbonio al quale era collegato a metà l'ossigeno ad ossido alchilico. Ciò succede pure in questo caso ed il primo prodotto di addizione si può rappresentare con uno dei sei schemi seguenti:

I. $$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-N_2H_2C_6H_4Br \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

oppure

I a. $$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-N_2H_2C_6H_4Br \\ | \\ COOH \end{array}$$

II. $$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ BrC_6H_4H_2N_2-CH \\ | \\ HOH_2C-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

oppure

II a. $$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-OCH \\ | \\ C_6H_4BrH_2N_2H_2C-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

III. $$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_2N_2H_2C_6H_4Br \\ | \\ COOH \end{array}$$

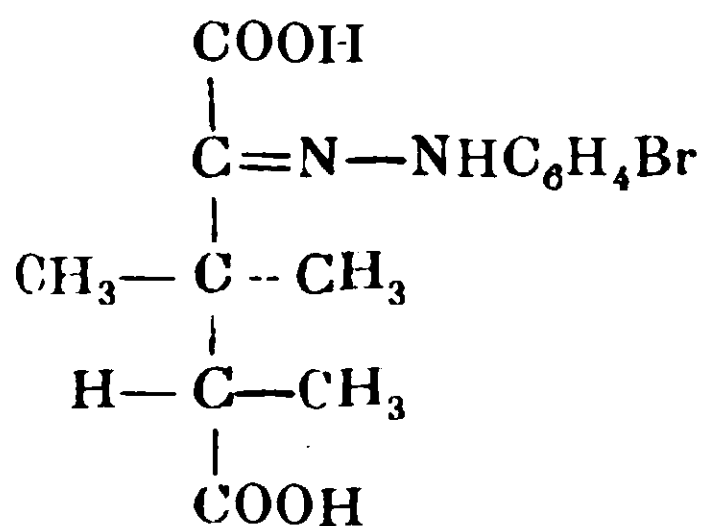
oppure

III a. $$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-N_2H_2C_6H_4Br \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

[1] Liebig's Ann. 234, p. 212.

Tutti questi composti sono acidi bibasici, come lo prova la determinazione alcalimetrica e, conforme all'esperienza, possono dare facilmente all'idrolizzazione p-bromofenilidrazina e ripristinare l'acido $C_8H_{12}O_5$ per la perdita successiva di una molecola di acqua. In seguito il prodotto di addizione elimina *una molecola* di acqua, ma non dà un'idrazone, bensì un composto dal quale per idrolisi non è più possibile riprodurre la base e l'acido. Ciò mi autorizza a logicamente dedurre che questa eliminazione di *una molecola* di acqua è avvenuta in modo da formare un ciclo fra carbonio ed azoto, alla cui formazione non sono intervenuti i carbossili, perchè il nuovo composto è sempre acido bibasico di cui ho preparato il sale di calcio cristallizzato. $C_{14}H_{15}N_2BrO_4Na, 2H_2O$ ed ottenuti risultati concordanti col teorico col saggio alcalimetrico.

Il contenere quest'acido azotato due catene carbossiliche è anche una prova diretta che l'acido $C_8H_{12}O_5$ non è un acido α-γ-chetonico. Se infatti il bromoidrazone avesse la costituzione corrispondente a questi, cioè quella rappresentata dallo schema

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C{=}N{-}NHC_6H_4Br \\ | \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \\ | \\ H{-}C{-}CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

esso, a somiglianza del derivato idrazonico dell'acido levulinico, dovrebbe dare un piridazinone ([1]) eliminando quindi dal primitivo composto di addizione *due molecole* di acqua:

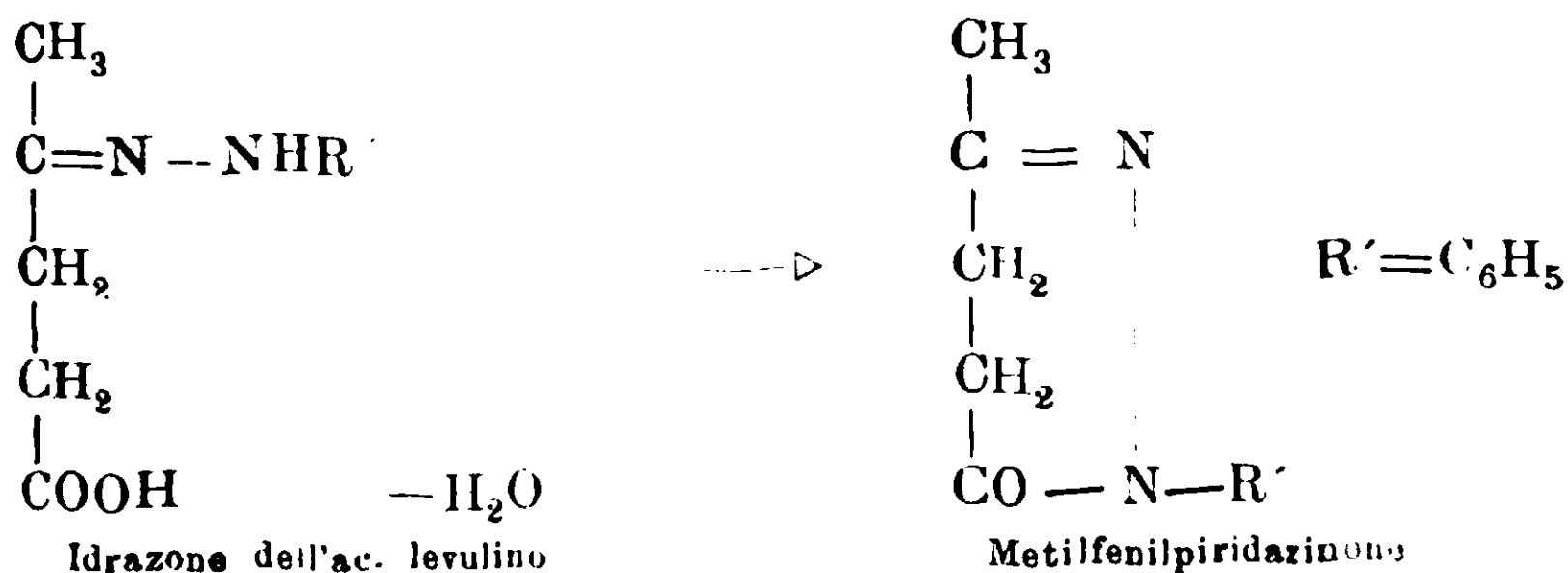
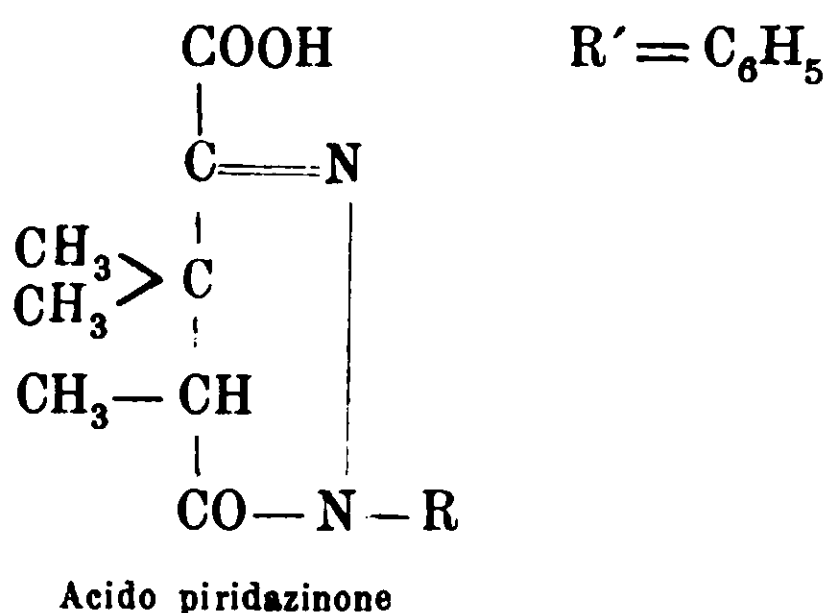
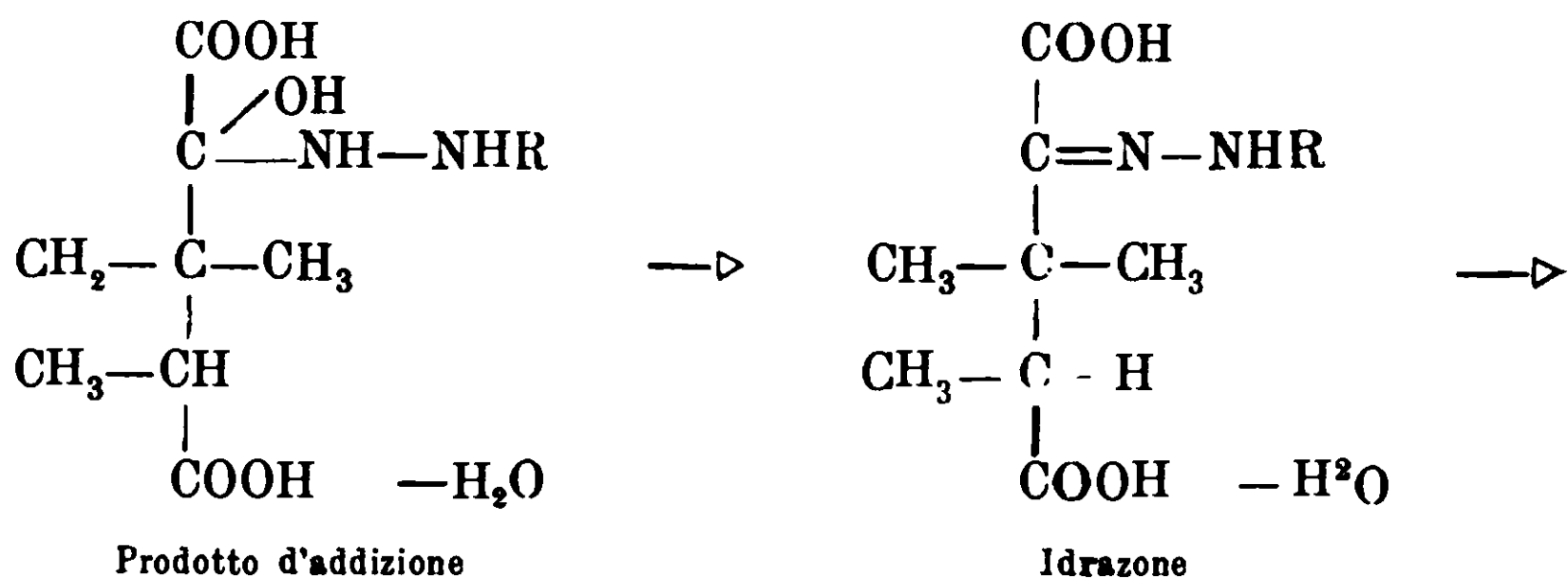
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N{-}NHR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \qquad -H_2O \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = N \\ | \qquad | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO - N{-}R' \end{array} \qquad R'{=}C_6H_5$$

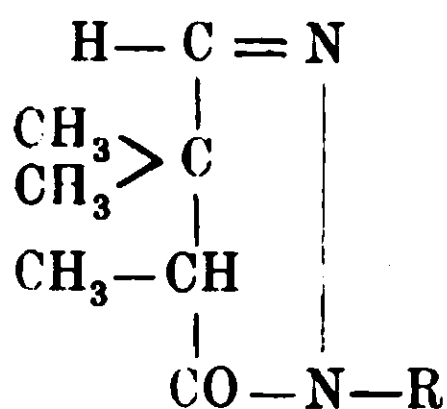
Idrazone dell'ac. levulino — Metilfenilpiridazinone

([1]) Ach-Liebig's. Ann. 253, p. 54.

$$
\begin{array}{lll}
 & COOH & \\
 & | \diagup OH & \\
 & C\text{—}NH\text{—}NHR & \\
 & | & \\
CH_2\text{—} & C\text{—}CH_3 & \\
 & | & \\
CH_3\text{—} & CH & \\
 & | & \\
 & COOH & -H_2O
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{lll}
 & COOH & \\
 & | & \\
 & C{=}N\text{—}NHR & \\
 & | & \\
CH_3\text{—} & C\text{—}CH_3 & \\
 & | & \\
CH_3\text{—} & C - H & \\
 & | & \\
 & COOH & -H^2O
\end{array}
\quad \longrightarrow
$$

Prodotto d'addizione — Idrazone

$$
\begin{array}{lll}
 & COOH & \\
 & | & \\
 & C{=\!=}N & \\
 & | & | \\
{CH_3 \atop CH_3}> & C & | \\
 & | & | \\
CH_3\text{—} & CH & | \\
 & | & | \\
 & CO\text{—}N\text{—}R &
\end{array}
\qquad R' = C_6H_5
$$

Acido piridazinone

ed essere per conseguenza un acido monobasico, che per sovrariscaldamento eliminando anidride carbonica dovrebbe dare il piridazinone ([1])

$$
\begin{array}{lll}
 & H\text{—}C = N & \\
 & \;\;\;| & | \\
{CH_3 \atop CH_3}> & \;\;\;C & | \\
 & \;\;\;| & | \\
 & CH_3\text{—}CH & | \\
 & \;\;\;| & | \\
 & \;\;\;CO\text{—}N\text{—}R &
\end{array}
$$

Invece l'esperienza insegna che il supposto idrazone si comporta ben diversamente. Esso sovrariscaldato elimina acqua ed anidride carbonica e dà la p-bromoanilide dell'acido metil-2-dimetil-3-cian-3-propanoico, dal quale si potè avere l'acido trimetilsuccinico e la sua mono-p-bromanilide. Questa scissione della molecola del supposto idrazone fra i due atomi di azoto ci dimostra inoltre che uno solo di essi fa parte del ciclo e l'altro è sotto forma imidica pronto ad eliminare ulteriormente acqua. I risultati ottenuti si spiegano facilmente coi seguenti passaggi, e per brevità trascrivo solo quelli corrispondenti al I schema del prodotto di addizione

([1]) Si confrontino i lavori di T. Curtius ed R. von Rothenburg. Berl. Berich. 26-28.

$HOOC-CH(NH-NHC_6H_4Br)-C(CH_3)_2-C(CH_3)(OH)-COOH$

o

$HOOC-CH(OH)-C(CH_3)_2-C(CH_3)(NH-NHC_6H_4Br)-COOH$

Composto disidratato

$HOOC-CH-C(CH_3)_2-C(CH_3)-COOH$ (ciclo con $N-NHC_6H_4Br$)

CO_2

$HOOC-CH-C(CH_3)_2-C(CH_3)$ ($N-N-C_6H_4Br$, CO)

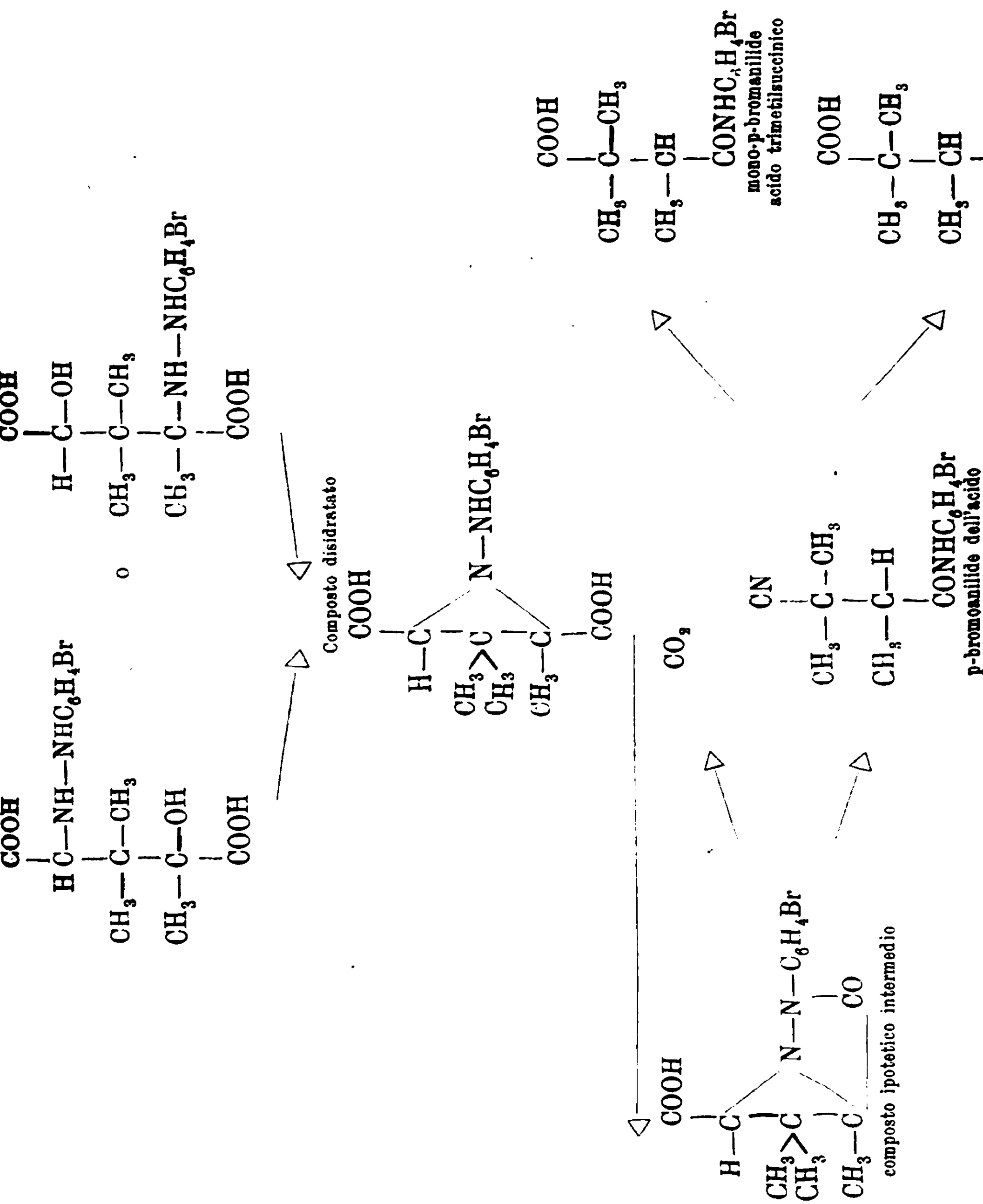
composto ipotetico intermedio

$NC-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CONHC_6H_4Br$

p-bromoanilide dell'acido

$HOOC-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CONHC_6H_4Br$

mono-p-bromanilide
acido trimetilsuccinico

$HOOC-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-$

L'idrogenazione del supposto idrazone ci prova anche che in questo composto uno solo dei due atomi di azoto fa parte del ciclo. Infatti nell'azione dell'idrogeno un atomo di azoto si stacca sotto forma di anilina, mentre le esperienze mie sull'idrogenazione dei pirrazoli [1] e di Knorr [2] sui pirrazoloni, dimostranti nettamente che l'apertura del ciclo avviene fra i due atomi di azoto, provano che non si produce mai anilina quando il composto ciclico contiene nel nucleo il residuo $>N-C_6H_5$. Invece il composto che si forma nel mio caso, è un acido monobasico di un nuovo nucleo carboazotato, del pirrolidone, perchè resiste all'idrolizzazione e non dà un dicarboacido. Le seguenti formole spiegano le successive trasformazioni.

$COOH$
$H-C$
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C \quad N-NHC_6H_4Br$
CH_3-C
$COOH$

→ $H_2NC_6H_5$ Anilina

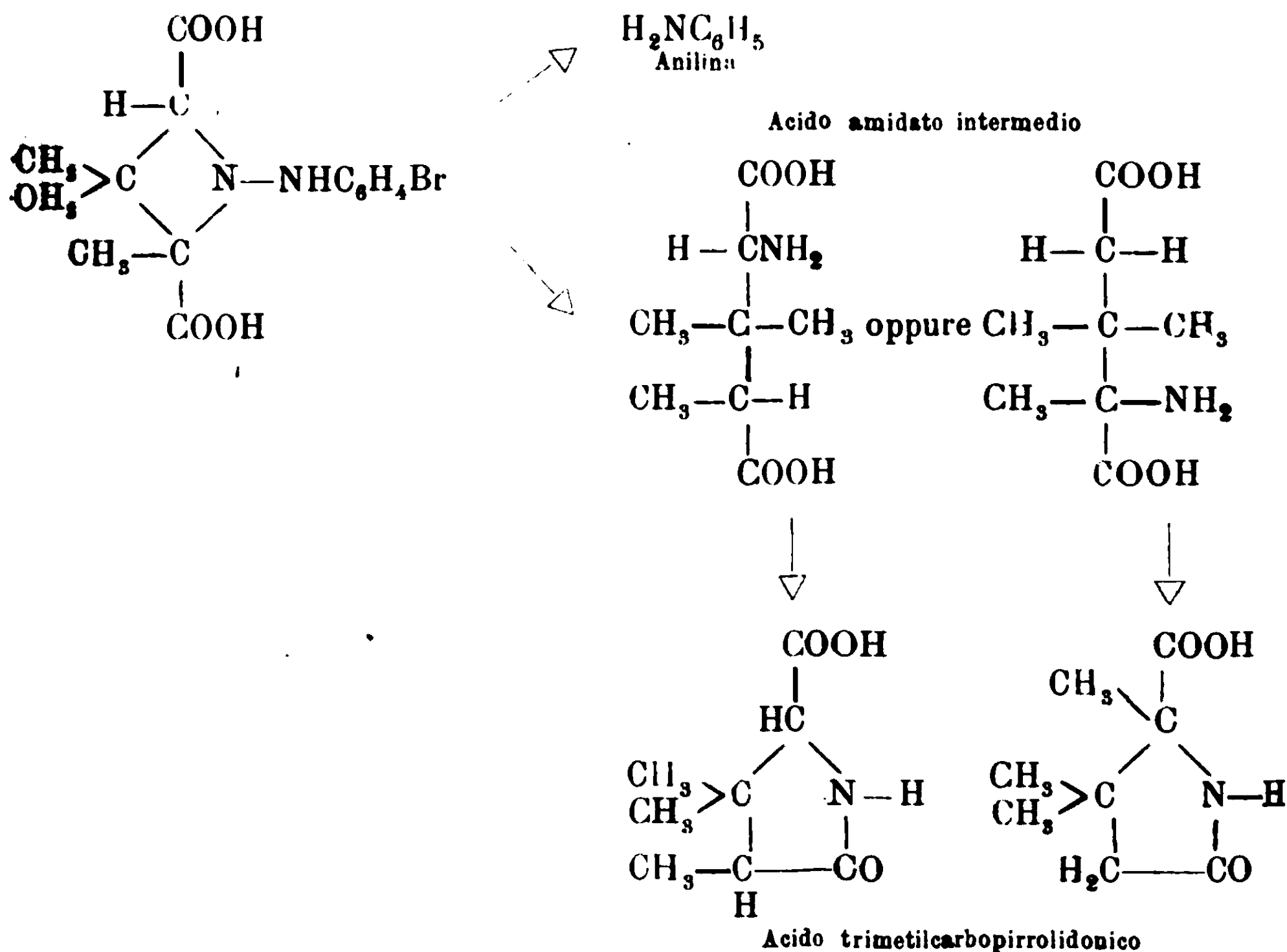
→ Acido amidato intermedio

$COOH-CH(NH_2)-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-COOH$ oppure $COOH-CH_2-C(CH_3)_2-C(CH_3)(NH_2)-COOH$

↓

$COOH$
HC
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C \quad N-H$
$CH_3-CH \quad CO$

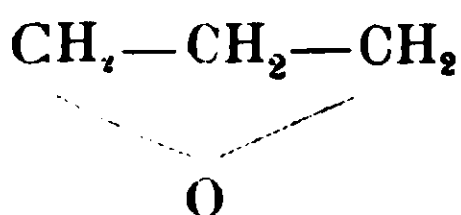
$COOH$
$CH_3\diagdown C$
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C \quad N-H$
$H_2C \quad CO$

Acido trimetilcarbopirrolidonico

Le stesse esperienze negative coi composti alogenati del fosforo, mentre abbiam visto escludono assolutamente che il quinto atomo

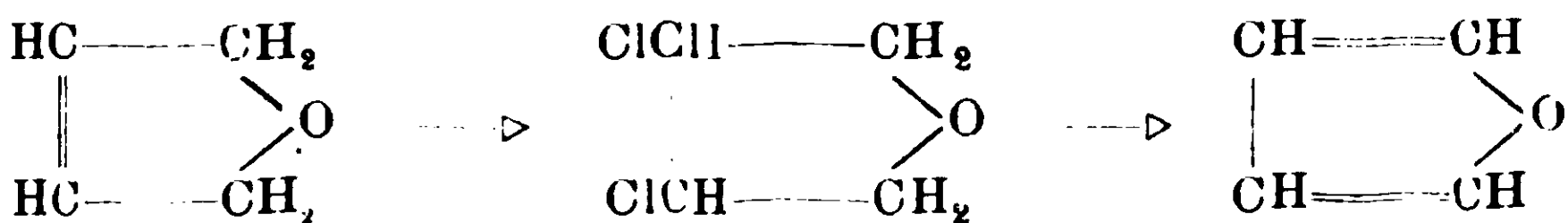
[1] Memorie Acc. Lincei, t. VII, serie 4ª.
[2] Berl. ber., t. 25, p. 774.

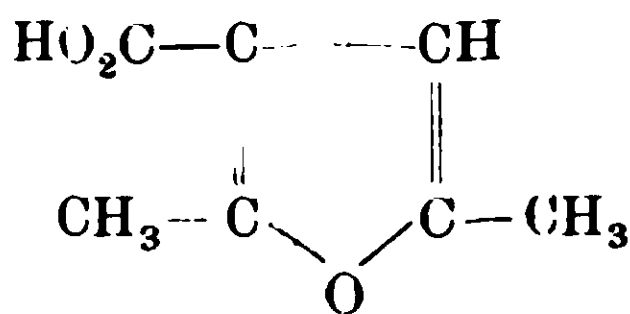
di ossigeno dell'acido $C_8H_{12}O_5$ sia sotto forma di ossidrile o di carbonilo, appoggiano in certo modo la funzione ad ossido alchilico dello stesso.

Non si hanno per ora nella letteratura chimica per quanto io sappia, esempi appropriati al mio caso speciale, cioè, di azione dei composti alogenati del fosforo sull'ossido di propilene:

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

nè in generale i chimici che hanno studiati tali ossidi si sono occupati di tali reazioni, od almeno se le hanno tentate, con esito negativo, non hanno reso di pubblica ragione i loro tentativi, tuttavia alcuni fatti bene accertati e che possono presentare una certa analogia col mio, permettono di prevedere che l'ossigeno alchilico reagisce difficilmente con questi composti.

Henninger ([1]) scrive che il diidrofurfurane ridà col pentacloruro di fosforo il furfurane

$$\begin{array}{l} HC-CH_2 \\ \| \quad\;\; \rangle O \\ HC-CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} ClCH-CH_2 \\ \quad\quad\;\; \rangle O \\ ClCH-CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH=CH \\ | \quad\;\; \rangle O \\ CH=CH \end{array}$$

I. Wislicenus e Stadnicki ([2]) dimostrarono che a 100° l'acido dimetilforoncarbonico o pirotritartico.

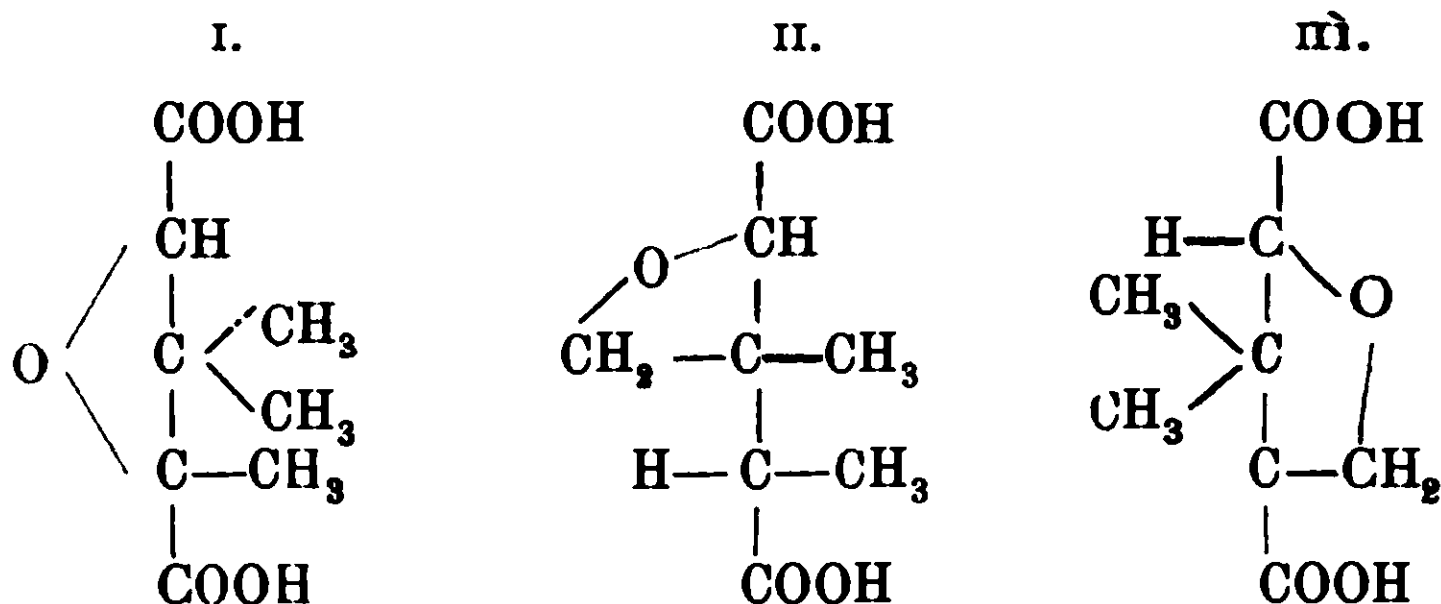
$$\begin{array}{c} HO_2C-C \text{———} CH \\ \| \qquad\quad \| \\ CH_3-C \diagdown \;\; \diagup C-CH_3 \\ O \end{array}$$

reagisce col pentacloruro di fosforo dando la cloroanidride, che coll'acqua ripristina l'acido primitivo. Questi esempi dimostrano che l'ossigeno alchilico è difficilmente attaccato dai composti alogenati

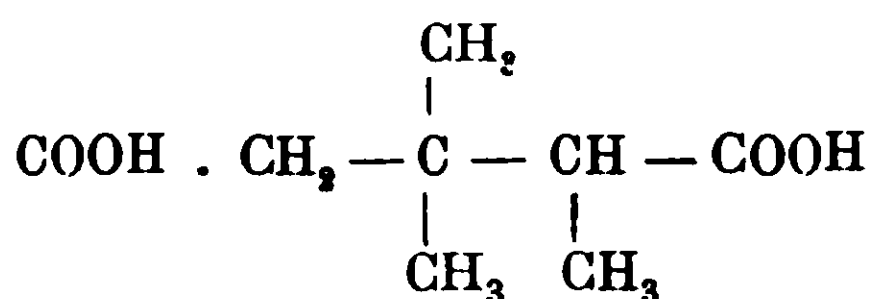
([1]) Ann Chim. et Phys. ser. 6ª, vol. 7ª, p. 617.

([2]) Liebig's. Ann. t. 146, p. 306.

del fosforo, come per l' appunto il quinto atomo di ossigeno dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

Riassumendo quindi questa discussione sono autorizzato dai fatti esposti a concludere che il quinto atomo di ossigeno dell' acido $C_8H_{12}O_5$ è sotto forma di *ossido alchilico* e che la costituzione di esso può essere rappresentata da uno dei tre schemi

```
        I.                     II.                    III.

       COOH                   COOH                   COOH
       |                       |                      |
     / CH                  O---CH               H---C\
    /  |                  /    |               CH3\  | \O
 O <   C < CH3          CH2 ---C---CH3            >C     |
    \  |  \CH3                 |               CH3/  |   |
     \ C---CH3            H---C---CH3                C---CH2
       |                       |                     |
       COOH                   COOH                  COOH
```

Tutti e tre questi schemi spiegano la trasformazione nell' acido α-ββ-trimetilglutarico

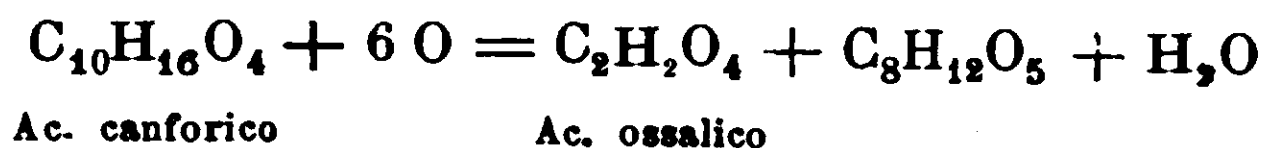
```
                  CH2
                  |
COOH . CH2 --- C --- CH --- COOH
                  |      |
                 CH3    CH3
```

mediante la riduzione con acido jodidrico.

Parte II.

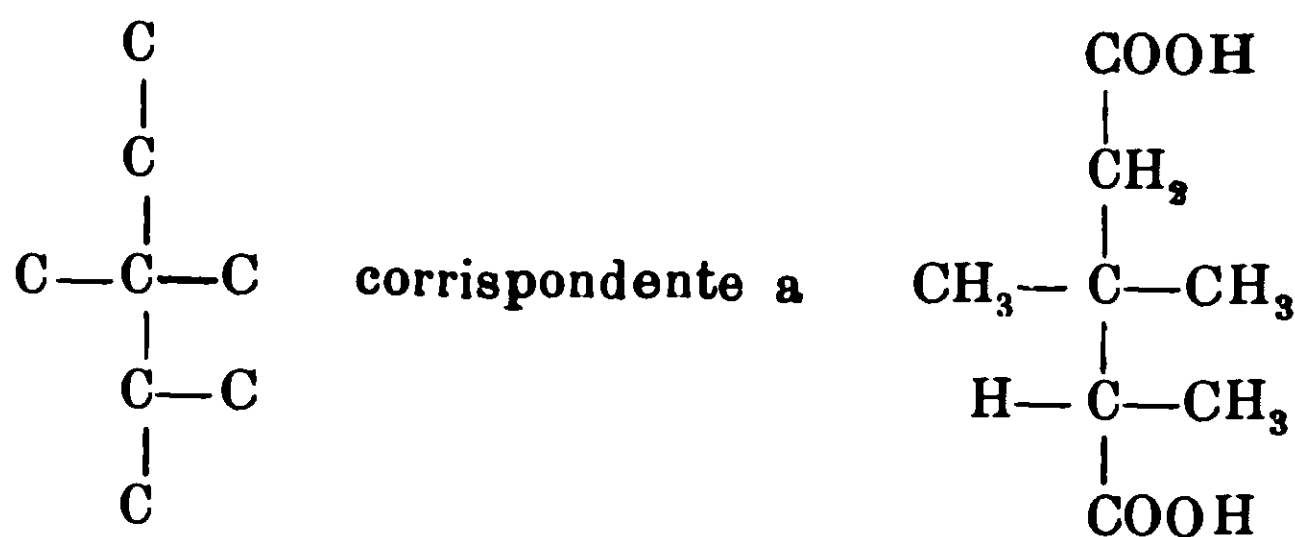
Costituzione dell'acido canforico.

Nella I parte di questa memoria si è visto che l' ossidazione lenta dell'acido canforico con una quantità limitata di ossigeno ed effettuata sopratutto alla *temperatura ordinaria,* il che dà una certa garanzia che non avvengano trasposizioni molecolari, ci porta essenzialmente a due prodotti che si formano contemporaneamente in quantità equimolecolari, cioè l'acido ossalico e l'acido $C_8H_{12}O_5$.

Questa parte del fenomeno si può rappresentare come ho scritto, coll'equazione

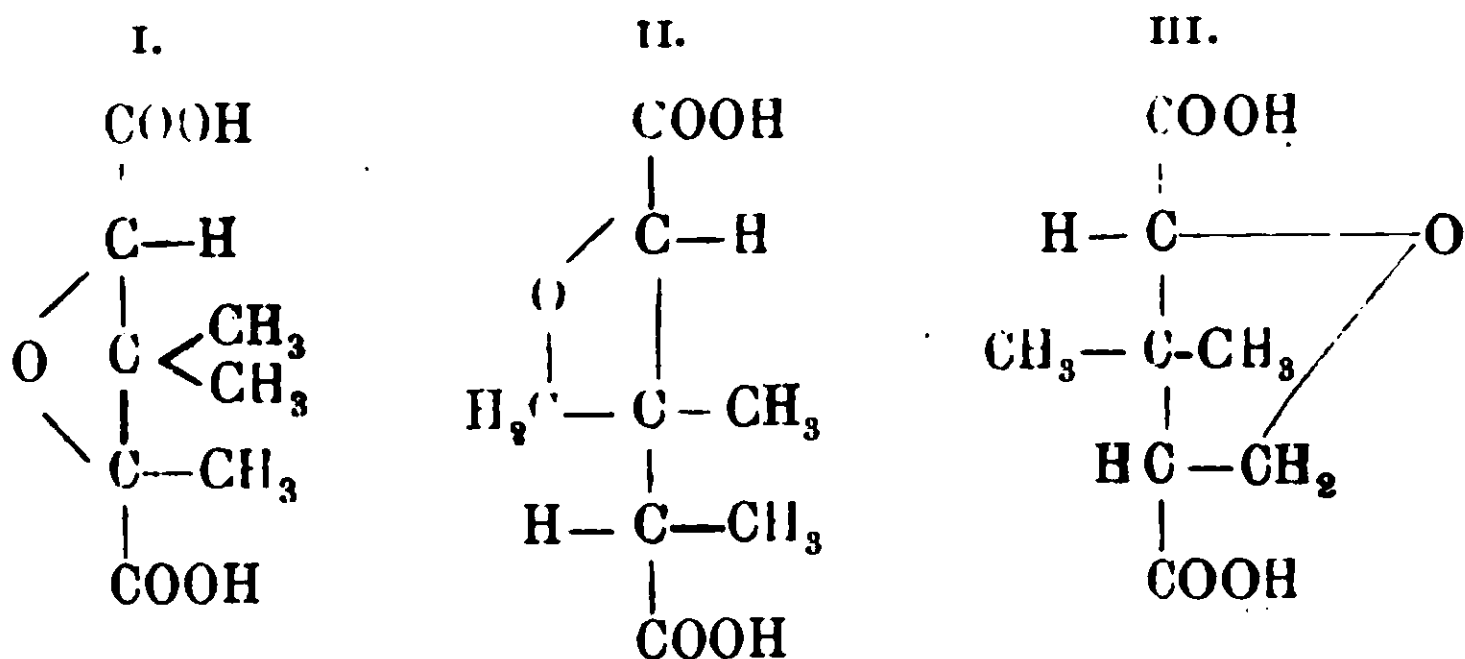
$$\underset{\text{Ac. canforico}}{C_{10}H_{16}O_4} + 6\,O = \underset{\text{Ac. ossalico}}{C_2H_2O_4} + C_8H_{12}O_5 + H_2O$$

Dalla esposizione e discussione delle esperienze eseguite sull'acido $C_8H_{12}O_5$ emergono *tre fatti fondamentali*, che uniti ad altri fatti stabiliti da Ossian Aschan, ci permettono di dedurre uno schema per la costituzione dell'acido canforico.

Il *primo fatto* che le mie esperienze stabiliscono è *che nell'acido canforico 8 atomi di carbonio devono essere aggruppati fra di loro come nell'acido α-ββ-trimetilglutarico*, perchè a quest'ultimo acido si arriva riducendo con acido jodidrico l'acido $C_8H_{12}O_5$. L'*acido canforico deve quindi contenere l'aggruppamento :*

```
    C                                      COOH
    |                                       |
    C                                      CH2
    |                                       |
C—C—C     corrispondente a      CH3— C—CH3
    |                                       |
    C—C                              H— C—CH3
    |                                       |
    C                                      COOH
```

Acido αββ-trimetilglutarico.

Il *secondo fatto è che i due atomi di carbonio* che si staccano dall'acido canforico nell'ossidazione *devono essere collegati fra di loro*, perchè si separano sotto forma di *acido ossalico* e questo viene provato dalle quantità rispettive di acido ossalico e di acido $C_8H_{12}O_5$ che si formano corrispondenti all'equazione soprascritta.

Come *corollario* importante di questo secondo fatto si ha che nell'acido $C_8H_{12}O_5$ si *conservano i due carbossili dell'acido canforico.* Infatti si è concluso che la costituzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$ poteva solo essere rappresentata da uno dei tre schemi :

```
      I.                    II.                     III.

    COOH                   COOH                    COOH
     |                      |                       |
    C—H                  /  C—H              H — C —————— O
  /  |                  O   |                        |       /
 O   C < CH3                |   |                CH3— C-CH3 /
     |   CH3                |   |                    |    /
  \  C—CH3             H2C — C — CH3               HC — CH2
     |                          |                        |
    COOH                  H — C—CH3                   COOH
                              |
                            COOH
```

cioè, che l'acido conteneva quel quinto atomo di ossigeno sotto forma di ossido alchilico; ora questa condizione non può evidentemente essere soddisfatta se uno dei due atomi di carbonio che si staccano è già sotto forma carbossilica, quindi è necessario che i *due atomi di carbonio uniti*, che si staccano ossidandosi ad acido ossalico, *siamo collegati a due altri atomi di carbonio del complesso dei sei atomi di carbonio dell'acido αββ-trimetilglutarico.*

Il *terzo fatto* è che l'azione dell'ossigeno si *porta sugli atomi di carbonio assimetrici dell'acido canforico e che l'acido* $C_8H_{12}O_5$ *è un composto inattivo, benchè derivi da un composto attivo.* Ciò può dipendere da due cause; o per effetto della sostituzione coll'ossigeno è sparita l'assimetria del carbonio nel nuovo composto, oppure esso è un *racemo.* L'esperienza ha dimostrato che quest'ultima è la causa dell'inattivita ottica dell'acido $C_8H_{12}O_5$. oerchè sono riuscito a scinderlo nei due antipodi attivi; inoltre l'essere l'acido $C_8H_{12}O_5$ un racemo, mi dimostra che *gli atomi di carbonio assimetrici dell'acido canforico si conservano nel nuovo acido* e che questi atomi di carbonio non possono essere *più di due* e che *tutti e due entrano in reazione*, perchè il composto che ne risulta è appunto un racemo. Se gli atomi di carbonio assimetrici dell'acido canforico fossero in numero maggiore di *due* od *uno dei due* non entrasse in reazione, il nuovo acido $C_8H_{12}O_5$ risultante avrebbe ancora attività ottica, come ad esempio conserva il potere rotatorio l'acido canforonico derivante dall'ossidazione dell'acido canforico.

L'acido canforonico ha secondo le misure di Aschan (1) per potere rotatorio specifico

$$[\alpha]_s = -26^0,9.$$

(1) Berl. ber., t. 28, p. 16.

Nel 1895 Ossian Aschan pubblicò negli atti dell'Accademia Fennicia uno studio completo sui diversi isomeri stereochimici dell'acido canforico, e dopo aver dimostrato che le *13* modificazioni di quest'acido sin allora descritte si riducevano a *sei*, cioè *quattro* attive e *due* racemiche stabilì le seguenti regole:

1. *Nelle molecole degli acidi canforici le condizioni che producono la loro attività ottica sono collegate coi carboni del nucleo* (1).

2. *L'acido canforico contiene per l'assimetria della molecola due atomi di carbonio assimetrici* (2).

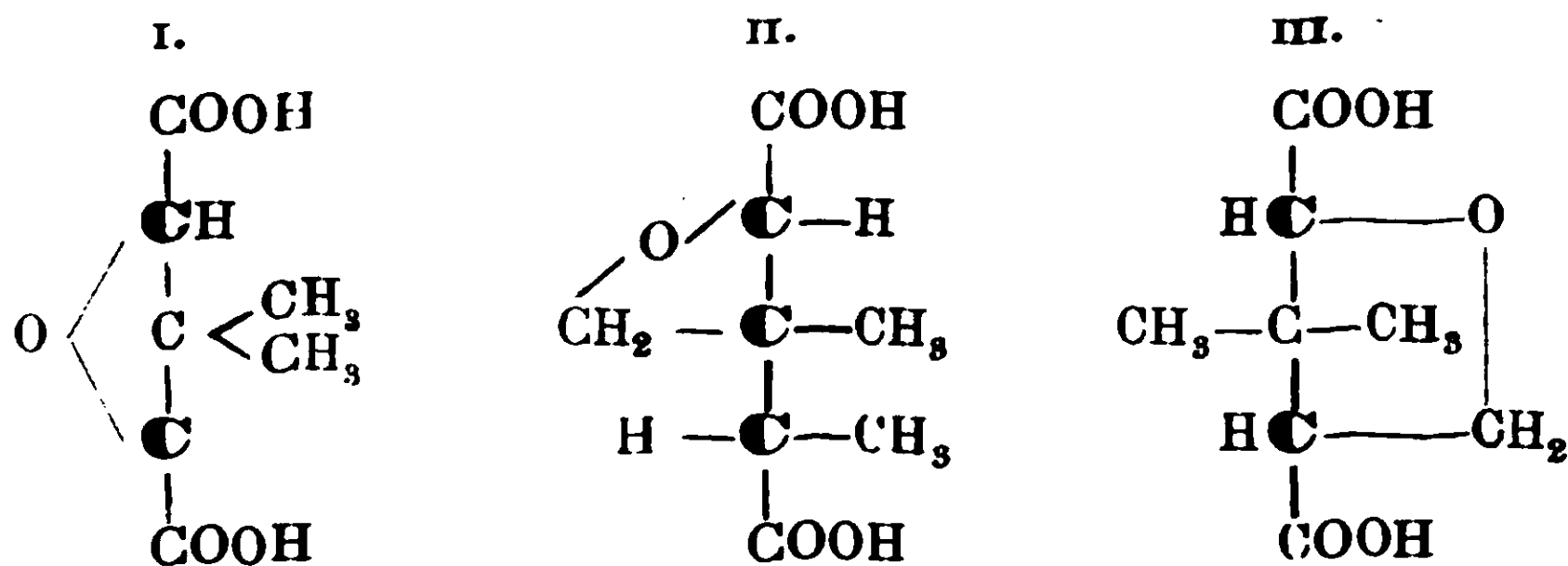
Le conclusioni di Aschan e le mie collimano quindi in questo punto che l'*acido canforico deve contenere due atomi di carbonio assimetrici.*

Prendendo ora per base le deduzioni e le regole suesposte vediamo come dalla costituzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$ si possa risalire a quella dell'acido canforico, e come si possa fissare definitivamente quale dei tre schemi sia quello che rappresenla la costituzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

L'acido canforico $C_{10}H_{16}O_4$ differenzia come composizione dall'acido $C_8H_{12}O_5$ per avere un gruppo C_2H_4 al posto del quinto atomo di ossigeno di quest'ultimo acido.

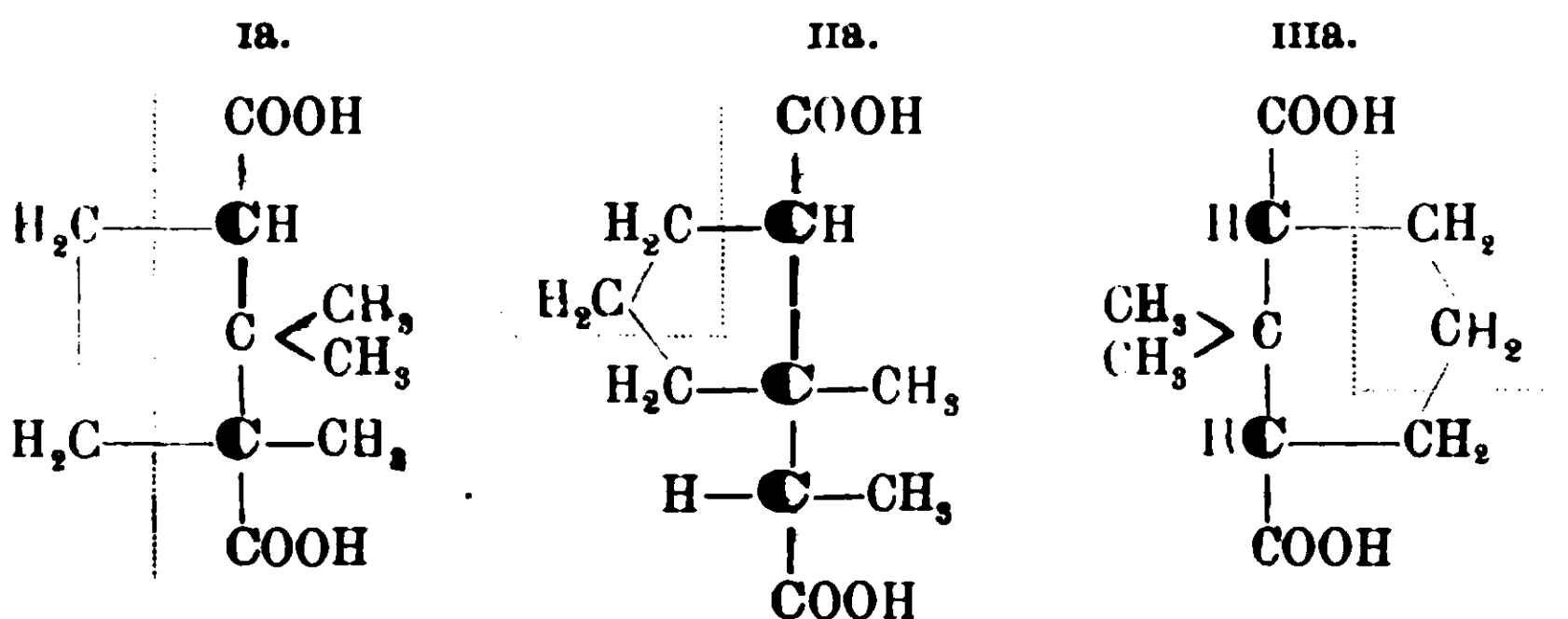
$$C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{12}O_5 + C_2H_4 - O$$

La sostituzione di questo gruppo, che non può essere che *etilene*, all'atomo di ossigeno può farsi, nelle tre forme di acido $C_8H_{18}O_5$ che abbiamo dedotte, nel modo seguente:

```
        I.                      II.                      III.
      COOH                    COOH                     COOH
       |                       |                        |
      CH                 O/—  C—H                  HC——————O
    /  |                /      |                    |      |
 O <   C <CH3         CH2 —  C—CH3           CH3—C—CH3    |
    \  |   CH3                 |                    |      |
      C                 H —  C—CH3                HC——————CH2
       |                       |                    |
      COOH                    COOH                 COOH
```

(1) Vedi memoria citata, p. 89.

(2) Idem, p. 90.

Acidi canforici risultanti.

```
        Ia.                      IIa.                       IIIa.

       COOH                      COOH                       COOH
        |                         |                          |
H2C----CH               H2C------CH                  HC-------CH2
 |      |               H2C/      |                   |         \
 |     C<CH3             \        |           CH3>C   |          CH2
 |       CH3            H2C------C--CH3       CH3     |         /
H2C----C--CH3                     |                  HC-------CH2
        |                    H---C--CH3               |
       COOH                       |                  COOH
                                 COOH
```

Se ora verifichiamo quale dei tre schemi per l' acido canforico soddisfi alle condizioni sopraennociate, vediamo che *solo lo schema* Ia vi soddisfa completamente. Lo sehema IIa farebbe dell' acido canforico un composto a *tre* atomi di carbonio assimetrici, di cui *uno non contenuto nel nucleo* e che non prendendo parte attiva nell'azione ossidante dovrebbe dare un acido $C_8H_{12}O_5$ attivo sulla luce polarizzata. Lo schema IIIa contiene bensì due atomi di carbonio assimetrici, ma la molecola possiede un piano di simmetria; quindi un acido rappreseatato da questo schema può esistere solo in *quattro* forme stereoisomere, cioè due attive *trans*, una racemo ed una quarta inattiva *cis*; invece l' acido canforieo esiste in *sei* modificazioni stereoisomere, di cui quattro attive, due racemo e non esiste, secondo le ricerche di Aschan, modificazione inattiva dell'acido canforico non sdoppiabile. Inoltre anche in questo caso *uno* dei due atomi di carbonio assimetrici non entra in reazione nell' ossidazione e quindi l' acido $C_8H_{12}O_5$ dovrebbe ancora possedere attività ottica.

Perciò la conclusione delle mie ricerche *è che la costituzione dell'acido* $C_8H_{12}O_5$ *può solo essere rappresentata dallo schema I e quindi il nome di acido metil-2-dimetil-3-osei-2-4-pentandioico* secondo la nomenclatura di Ginevra che si deve dare a questo composto. *Di conseguenza la formola rappresentante la costituzione dell'acido canforico sarà lo schema* Ia.

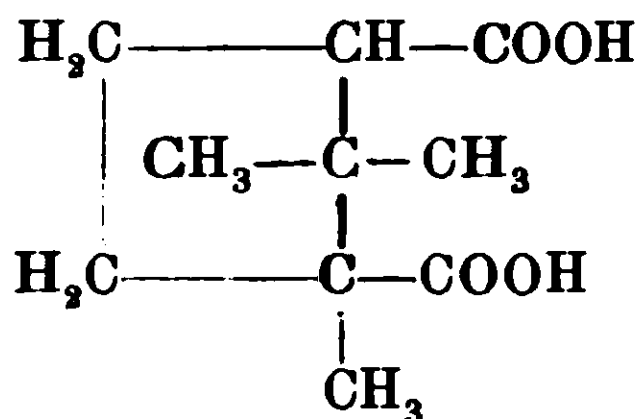
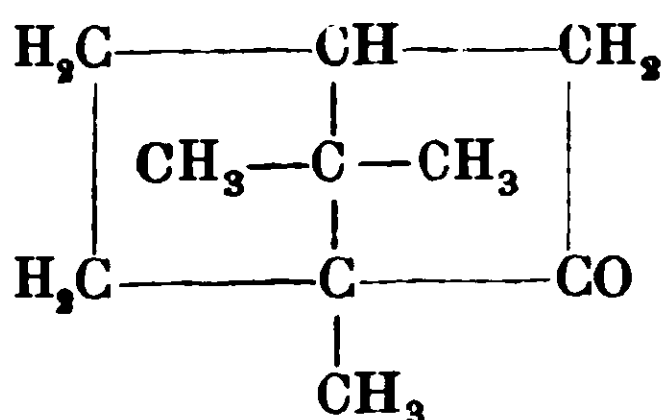
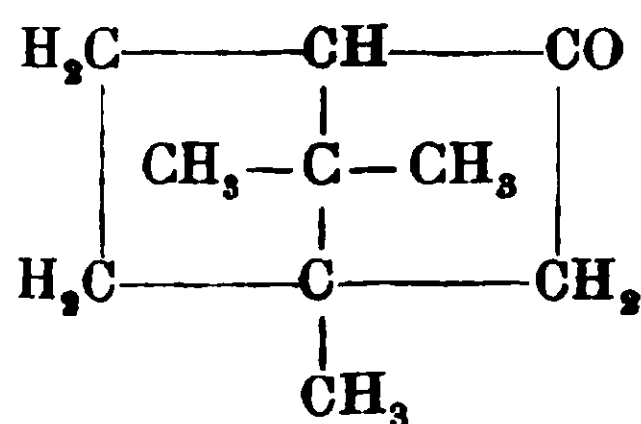
Questa formola di costituzione dell'acido canforico porta alle seguenti due per la canfora:

```
H2C————CH—COOH
|      |
| CH3—C—CH3
|      |
H2C————C—COOH
       |
       CH3
```

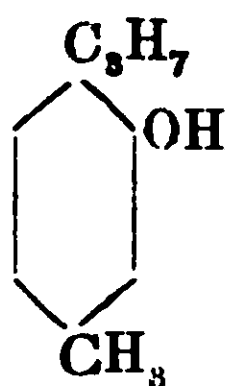
a

```
H2C————CH————CH2
|      |      |
| CH3—C—CH3  |
|      |      |
H2C————C————CO
       |
       CH3
```

b

```
H2C————CH————CO
|      |      |
| CH3—C—CH3  |
|      |      |
H2C————C————CH2
       |
       CH3
```

Canfora.

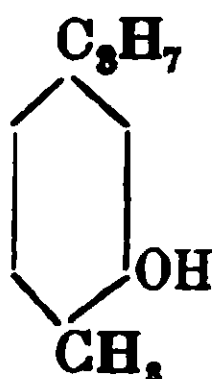
Ora, avendo il Widmann [1] dimostrato per sintesi che al timolo spetta la formola:

```
   C3H7
  /  \OH
 |    |
 |    |
  \  /
   CH3
```

ed avendo Engelhardt e Latschinoff [2] provato che il timolo dà coll'anidride fosforica meta-cresolo, mentre il carvacrolo, isomero che si ottiene per azione del sodio sulla canfora, dà secondo Kehule [3] nelle stesse condizioni coll'anidride fosforica orto-cresolo, ne viene che il carvacrolo dev'essere rappresentato dalla formola

[1] Berl. ber., t. 15, p. 166.
[2] Zeitsch. f. chem. 1869, p. 616.
[3] Berl. ber., t. 7, p, 1006.

C_3H_7

OH

CH_3

e quindi la canfora che lo origina, dovrà essere rappresentata dallo schema *a* nel quale l'ossigeno è vicino al carbonio metilato.

Questa formola della canfora venne proposta fin dal 1893 da I. Bredt [1] basandosi essenzialmente sul fatto che nell'ossidazione dell'acido canforico si produce acido trimetilsuccinico e che lo stesso acido si ha nella decomposizione pirogenica dell'acido canforonico uno dei prodotti di ossidazione della canfora e dell'acido canforico, stesso.

Sono riuscito in questo lavoro a fare un passo più avanti; mentre che il Bredt stabilisce colle sue esperienze l'aggruppamento di *sette* atomi di carbonio nell'acido canforico, io, *con un'ossidazione lenta alla temperatura ordinaria,* ho stabilito il concatenamento di *otto* atomi di carbonio ed ho dimostrato *direttamente* che l' acido canforico è *un acido glutarico sostituito*, perchè a quest' ultimo acido arrivo colla riduzione del primo prodotto di ossidazione, l'acido $C_8H_{12}O_5$.

Il meccanismo dell'ossidazione dell'acido canforico che supponevo già nel 1896 [2] riceve ora, che ho dimostrato la costituzione dell'acido $C_8H_{12}O_5$, una completa sanzione e lo posso rappresentare coi seguenti passaggi:

(1) Berl. ber., t. 26, p. 3047.

(2) Gazz. chim., t. 26.

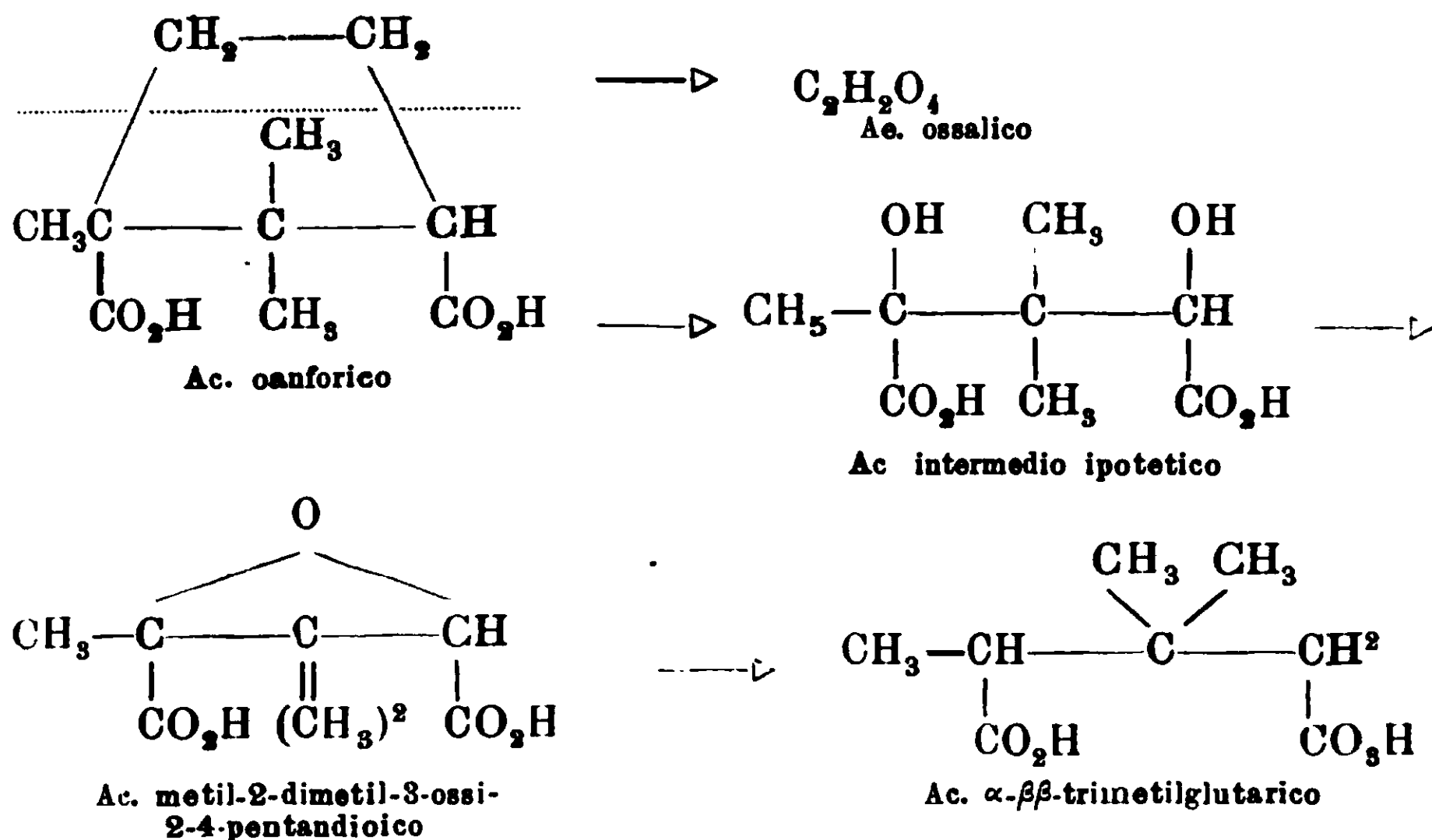
$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ CH_3C(CO_2H) - C(CH_3)(CH_3) - CH(CO_2H) \end{array} \longrightarrow C_2H_2O_4$$

Ac. canforico — Ac. ossalico

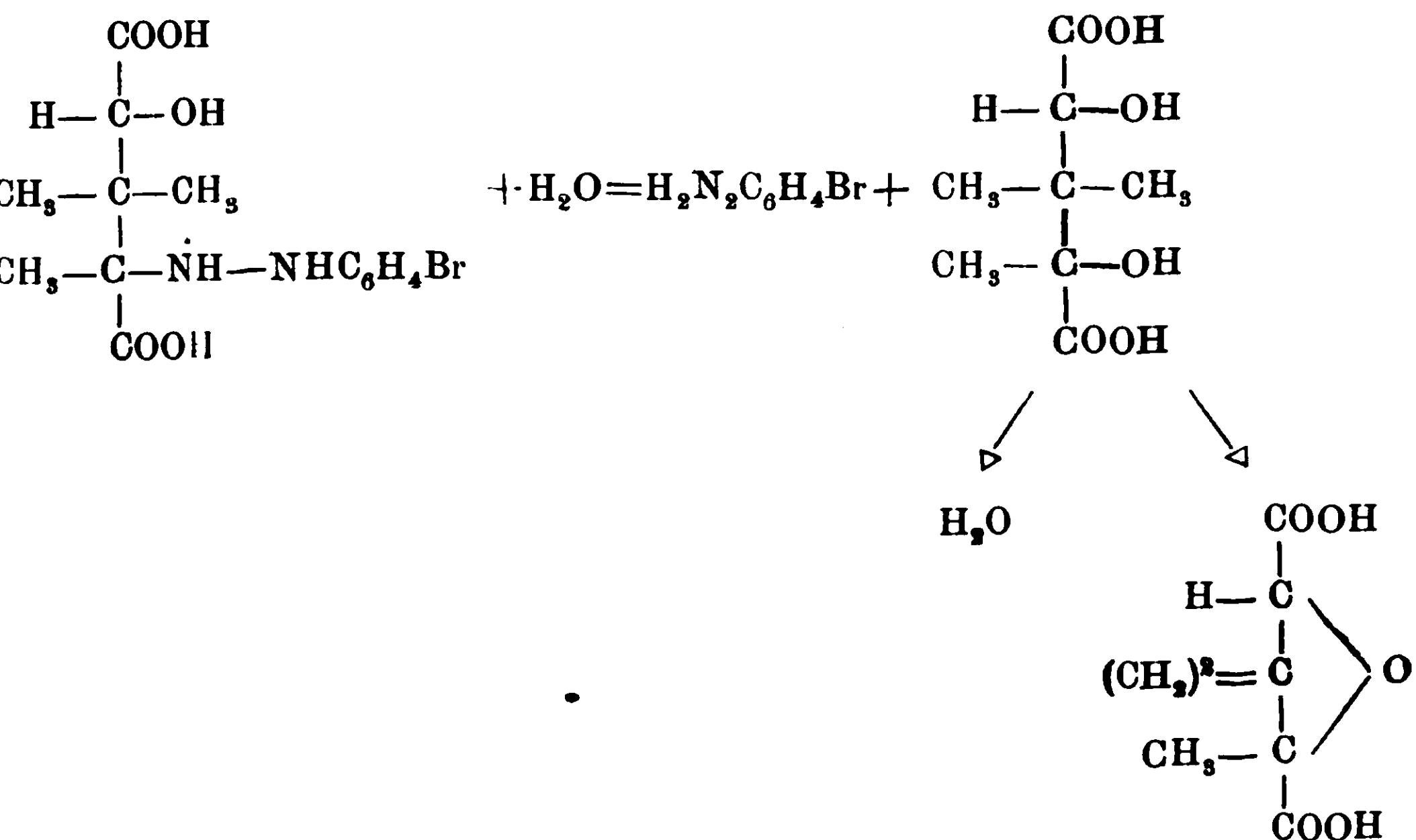
$$\longrightarrow CH_3-C(OH)(CO_2H)-C(CH_3)(CH_3)-CH(OH)(CO_2H) \longrightarrow$$

Ac intermedio ipotetico

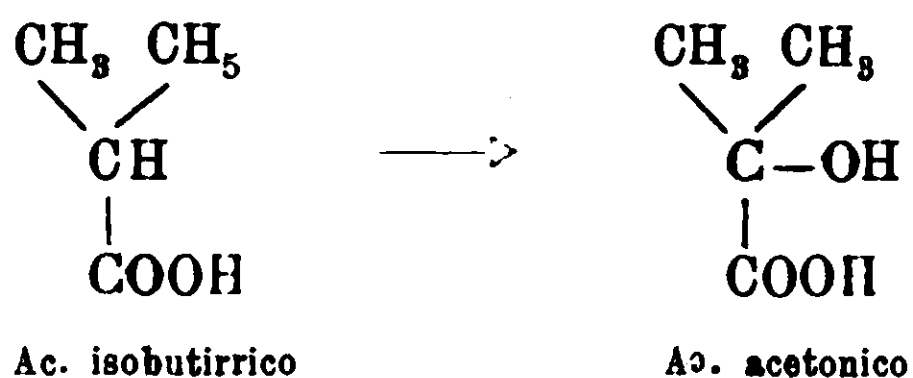
$$CH_3-C(CO_2H)-C(=(CH_3)^2)-CH(CO_2H)\ \text{(ponte O tra C-2 e C-4)} \longrightarrow CH_3-CH(CO_2H)-C(CH_3)(CH_3)-CH^2(CO_2H)$$

Ac. metil-2-dimetil-3-ossi-2-4-pentandioico — Ac. α-ββ-trimetilglutarico

Ammetto che in prima fase di reazione si formi l' acido in C_8 con due ossidrili, i quali trovandosi in posizione β l'uno rispetto all'altro eliminano subito acqua e si ha l'acido ad ossido alchilico, e quest'ipotesi è anche basata sull' esperienza. Quando s' idrolizza il prodotto di addizione della p-bromofenilidrazina coll'acido $C_8H_{12}O_5$ si ha la seguente reazione

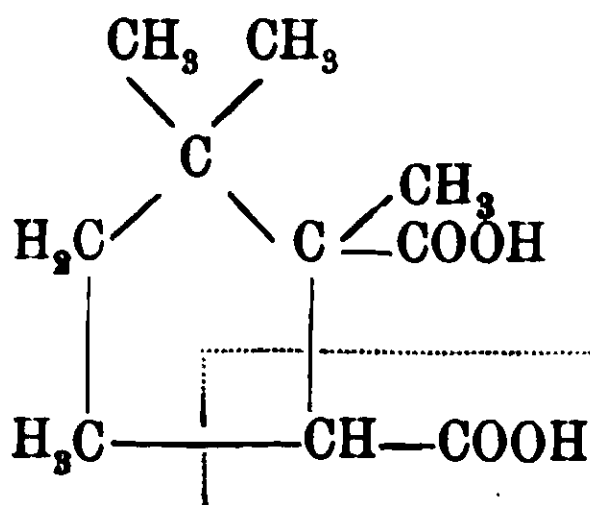
$$COOH-CH(OH)-C(CH_3)(CH_3)-C(CH_3)(NH-NHC_6H_4Br)-COOH + H_2O = H_2N_2C_6H_4Br + COOH-CH(OH)-C(CH_3)(CH_3)-C(CH_3)(OH)-COOH$$

$$\longrightarrow H_2O \quad \text{e} \quad COOH-CH-C(=(CH_3)^2)-C(CH_3)-COOH\ \text{(ponte O tra i C estremi)}$$

In prima fase si deve formare il prodotto *diidrossilato* che poi, eliminando acqua, dà l'acido ad ossido alchilico.

D' altra parte l' azione del permanganato potassico in soluzione alcalina si esplica, nella maggior parte dei casi, coll'introduzione di ossidrili; basta ricordare, per appoggiare il mio asserto, le esperienze di R. Meyer [1] che dall' acido isobutirrico ottenne l' acido acetonico

```
CH3 CH5              CH3 CH3
  \ /                  \ /
  CH        ---->       C—OH
  |                     |
 COOH                  COOH

Ac. isobutirrico      Ac. acetonico
```

Dopo la formola di costituzione dell'acido canforico proposta dal Bredt ed alla quale arrivo nelle mie conclusioni, altri chimici proposero differenti schemi per rappresentare questo composto tentando anche di spiegare le mie esperienze colle nuove formole e conseguentemente in modo diverso dal mio. Mi sia permesso prima di terminare di fare alcune considerazioni sulle due formole più discusse.

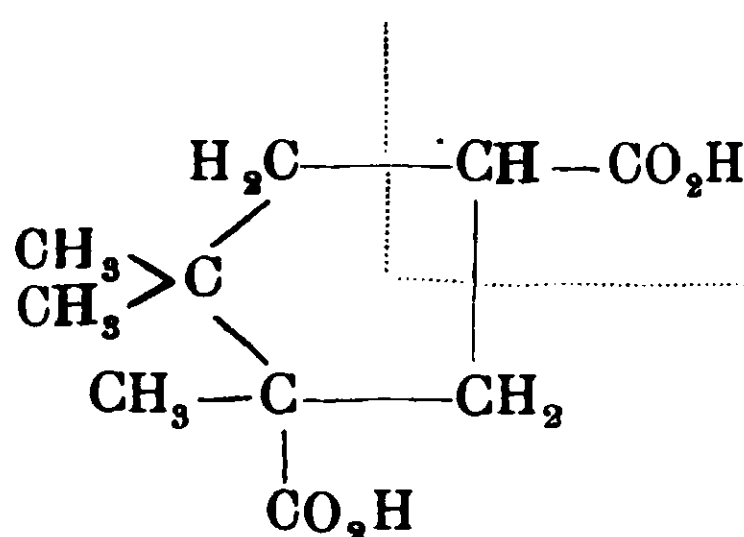
L. Bouveault [2] ritiene che l'acido canforico sia un acido pentametilenico nel quale i due carbossili stanno come nell'acido succinico e lo rappresenta col seguente schema

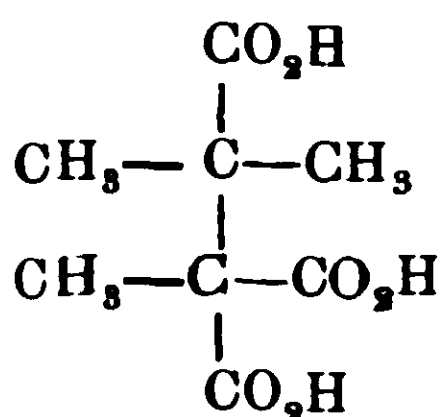
```
        CH3  CH3
          \ /
           C
         /   \      CH3
     H2C      C <
      |       |     COOH
      |   ....|..........
      |   :   |
     H2C——:———CH—COOH
          |
```

(1) Berl. ber., t. 11, p. 1787.

(2) Bul. soc. chim., Paris, t. 17, p. 900.

Egli tenta di spiegare la formazione del mio acido $C_8H_{12}O_5$, ammettendo *che prima si formi l'acido α-ββ-trimetilglutarico e che poi questo venga ossidato dal permanganato potassico ad acido* $C_8H_{12}O_5$. Ora si è visto nella parte sperimentale che questa asserzione del Bouveault non è confortata dall'esperienza. L'acido trimetilglutarico rimane inalterato all'azione del permanganato, quindi collo schema proposto da questo chimico non si arriva a spiegare la formazione dell'acido $C_8H_{12}O_5$.

W. H. Perkin junior [1] suggerì fin dal 1896 ed in un susseguente lavoro [2] adottò esclusivamente lo schema seguente per l'acido canforico:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & H_2C & — & CH—CO_2H \\
 & / & & & | \\
\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C & & & & | \\
 & \backslash & & & | \\
 & & CH_3—C & — & CH_2 \\
 & & | & & \\
 & & CO_2H & &
\end{array}
$$

Ora l'ossidazione di un tale acido porterebbe con molta probabilità, rompendosi il nucleo nel punto segnato, ad acido ossalico e ad un acido

$$
\begin{array}{c}
CO_2H \\
| \\
CH_3—C—CH_3 \\
| \\
CH_3—C—CO_2H \\
| \\
CO_2H
\end{array}
$$

che si scinderebbe facilmente in anidride carbonica ed acido trimetilsuccinico, ma non darebbe un acido glutarico trisostituito.

---

[1] Chem. Soc. Proc. 1896, p. 189.
[2] Chem. Soc. Trans., 1898. p. 796.

Prima di finire compio il gradito obbligo di ringraziare il dott. D. Trasciatti ed i signori U. Egidi, M. Paladini e V. Paolini praticanti nell'istituto da me diretto, per l'aiuto datomi nell'eseguire le analisi citate in questa memoria.

Roma. Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1899.

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXVIII

D

F

G

L

M

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicati colle lettere *a* e *b*.

C

D

E

F

G

I

U

V

Z